
Beitrag zur Umsetzung eines indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses

Zur Erlangung des Grades eines Doktor der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von M.Sc. Zhichao Qu
Juli 2014, Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT





Beitrag zur Umsetzung eines indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses

Vom Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr. -Ing.) genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

M.Sc. Zhichao Qu

Aus Harbin, China

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple

Nebenberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl

Tag der Einreichung: 01. Juli 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Oktober 2014

Darmstadt 2014

D 17

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 24. November 2014

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VII
Nomenklatur	VIII
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation	1
1.2 CO ₂ -Emission.....	3
1.3 Möglichkeiten der Reduzierung von CO ₂	5
1.4 Aufbau der Arbeit	7
2 Kohlendioxid-Abscheidung.....	8
2.1 Ansätze zur CO ₂ -Abscheidung.....	10
2.1.1 Pre-Combustion-Technologien.....	10
2.1.2 Oxyfuel-Technologien.....	12
2.1.3 Post-Combustion-Technologien	15
2.2 Carbonate Looping Prozess.....	17
2.2.1 Direkt beheizter Carbonate Looping Prozess	22
2.2.2 Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess.....	25
2.3 Wärmerohre.....	31
2.3.1 Funktionsweise des Wärmerohres	31
2.3.2 Arbeitsfluid und Wärmerohrmaterial	32
2.3.3 Anordnung der Wärmerohre.....	33
3 Wirbelschichten.....	35
3.1 Gas-Feststoff-System nach Geldart.....	35
3.2 Erscheinungsformen von Wirbelschichten.....	37
3.3 Druckverlustcharakteristik	39
3.4 Signifikante Kenngrößen.....	40
3.5 Zirkulierende Wirbelschicht.....	44
3.6 Wärmeübertragung in der Wirbelschicht	45
4 Prozess und Bilanzierung der 300 kW_{th}-Pilotanlage	49
4.1 CARINA-Prozess	49
4.2 Massenbilanz.....	51

4.3	Energiebilanz.....	53
5	Konstruktion der Anlage.....	57
5.1	Verwendete Wärmerohre	58
5.2	Karbonator.....	59
5.2.1	Reaktor CFB250	61
5.2.2	Zyklon	65
5.2.3	Loop Seal.....	67
5.2.4	Kühllanzen.....	68
5.2.5	Fluidisierungsdüsen.....	70
5.3	Indirekt befeuerter Kalzinator	72
5.3.1	Design des Kalzinators	76
5.3.2	Design der Brennkammer.....	80
5.3.3	Mittelwand.....	82
5.3.4	Zyklon	85
5.3.5	Düsenboden	86
5.3.6	Brenner und Propanlanzen	88
5.4	Kopplungskomponenten.....	89
5.4.1	L-Valve Karbonator-Kalzinator	90
5.4.2	Loop Seal Kalzinator-Karbonator.....	92
5.5	Primärluftsystem	93
5.6	Elektrische Vorwärmung der Prozessgasströme	95
5.7	Kühlsystem der Anlage	96
5.8	Rauchgasweg.....	98
5.9	Technische Gase.....	99
5.10	Messtechnik.....	100
5.10.1	Temperaturmessung	100
5.10.2	Druckmessung	101
5.10.3	Volumenstrommessung	103
5.10.4	Gasanalyse.....	103
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
	Literaturverzeichnis.....	XI
	Anhang	XVII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 :	Entwicklung der globalen Stromerzeugung nach Energieträger und Szenario [4]....	2
Abbildung 1-2 :	Anteile an der Bruttostromerzeugung 2013 (Werte 2012 in Klammern 617 Mrd. kWh) [6]	3
Abbildung 1-3 :	Anstieg der Konzentration verschiedener Treibhausgase [9].....	4
Abbildung 1-4 :	Möglichkeiten der CO ₂ -Vermeidung auf verschiedenen Energieebenen [11]	5
Abbildung 2-1 :	CCS-Verfahren [16]	9
Abbildung 2-2 :	Kategorien des CCS-Verfahrens [19].....	10
Abbildung 2-3 :	Vereinfachter schematischer Aufbau des IGCC-Prozesses.....	11
Abbildung 2-4 :	Ein vereinfachter Aufbau eines Oxyfuel-Kraftwerkes [22].	13
Abbildung 2-5 :	Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens	14
Abbildung 2-6 :	Schematischer Aufbau einer MEA-Wäsche [39]	16
Abbildung 2-7 :	Carbonate Looping Prozess.....	18
Abbildung 2-8 :	Chemisches Gleichgewicht für das System CaO, CO ₂ , CaCO ₃ bei atmosphärischem Druck	19
Abbildung 2-9 :	Verminderung der Reaktivität über der Zyklenzahl von Kalksteinen [50]	20
Abbildung 2-10 :	Direkt beheizter Carbonate Looping	22
Abbildung 2-11 :	Aufbau der 1 MW _{th} -Versuchsanlage [62]	24
Abbildung 2-12 :	Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess.....	25
Abbildung 2-13 :	Direkte Wärmeübertragung durch Metallwände [65]	26
Abbildung 2-14 :	Indirekter Wärmeübertragung durch einen Feststoff Wärmeträger [65].....	27
Abbildung 2-15 :	Vereinfachtes Schema eines Kraftwerkes mit Carbonate Looping Prozess	28
Abbildung 2-16 :	Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess mit Fließbettkühler [67]	29
Abbildung 2-17 :	Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess mit Wärmerohr.....	29
Abbildung 2-18 :	Prinzipieller Aufbau eines Wärmerohres [71].....	32
Abbildung 2-19 :	Arbeitsfluide für verschiedene Temperaturbereiche [72].....	32
Abbildung 2-20 :	Mögliche Anordnungen der Heatpipe Wärmeüberträger (BK : Brennkammer, Kalz : Kalzinator)	33
Abbildung 2-21 :	Fluchtende und versetzte Rohranordnung	34
Abbildung 3-1 :	Klassifizierung der Wirbelgüter nach Geldart [74]	36
Abbildung 3-2 :	Verschiedene Formen des Kontaktes zwischen Fluid und Teilchen [75].....	38

Abbildung 3-3 :	Druckverlust in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit [74]	40
Abbildung 3-4 :	Allgemeines Zustandsdiagramm für Strömungen in Gas-Feststoff-Systemen.....	41
Abbildung 3-5 :	Verteilung von Feststoffen über die Höhe der Wirbelschicht [77].....	43
Abbildung 3-6 :	Schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschicht	44
Abbildung 3-7 :	Wärmeübertragung an einer Wand [83]	46
Abbildung 3-8 :	Anordnung und Messungen nach Wunder [69].....	47
Abbildung 4-1 :	Aufbau der CARINA-Versuchsanlage	50
Abbildung 4-2 :	Schema der Energiebilanz des Karbonators	54
Abbildung 4-3 :	Schema der Energiebilanz des Kalzinators	54
Abbildung 4-4 :	Schema der Energiebilanz der Brennkammer	56
Abbildung 5-1 :	3D-Modell der CARINA-Versuchsanlage	57
Abbildung 5-2 :	In der Versuchsanlage eingesetzte Wärmerohre	58
Abbildung 5-3 :	Querschnitt des Karbonators mit Kopplungskomponenten.....	60
Abbildung 5-4 :	Abschnitt S1 und S2 des Karbonators	62
Abbildung 5-5 :	Abschnitt S3, S4 und S5 des Karbonators.....	62
Abbildung 5-6 :	Wärmedurchgang der Reaktorwand des Karbonators	64
Abbildung 5-7 :	Ausgemauerter Zyklon und dessen Abmessung.....	65
Abbildung 5-8 :	Wärmedurchgang des Zyklons	66
Abbildung 5-9 :	Loop Seal des Karbonators.....	67
Abbildung 5-10 :	Kühlflanzen mit Maßen und Schnittdarstellung	69
Abbildung 5-11 :	Düsenboden des Karbonators	71
Abbildung 5-12 :	Schnittdarstellung des Prozessteils.....	73
Abbildung 5-13 :	Explosionsdarstellung des Prozessteils	74
Abbildung 5-14 :	Rückansicht von dem Prozessteil	75
Abbildung 5-15 :	Vorderansicht von dem Prozessteil	75
Abbildung 5-16 :	Kalzinator mit Schnittdarstellung.....	77
Abbildung 5-17 :	Ansicht auf die geöffnete Wartungsöffnung	78
Abbildung 5-18 :	Wärmedurchgang der Kalzinatorwand.....	79
Abbildung 5-19 :	Brennkammer mit Schnittdarstellung.....	80
Abbildung 5-20 :	Wärmedurchgang der Brennkammerwand.....	82
Abbildung 5-21 :	Mittelwand und Anordnung der Wärmerohre	83

Abbildung 5-22 : Wärmerohrverteilung	84
Abbildung 5-23 : Interne Zyklone des Kalzinators.....	86
Abbildung 5-24 : Düsenboden des Prozessteils.....	87
Abbildung 5-25 : Anfahrbrenner und Propanlanzen.....	88
Abbildung 5-26 : Einfache Darstellung des L-Valves mit Feststoffspieß	90
Abbildung 5-27 : Verbindung zwischen L-Valve und Kalzinator	91
Abbildung 5-28 : Loop Seal mit Querschnittsdarstellung	92
Abbildung 5-29 : Wärmedurchgang von der Loop Seal Wand	93
Abbildung 5-30 : Primärluft mit Verteilung	94
Abbildung 5-31 : Technische Daten des Primärluftgebläses	94
Abbildung 5-32 : Schematische Darstellung des Luftquenches	96
Abbildung 5-33 : Rauchgas-Kühlsystem der Versuchsanlage.....	97

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1 :	Übersicht CO ₂ -Quellen und Emissionen großer stationärer Quellen durch Nutzung fossiler Brennstoffe [10]	4
Tabelle 4-1 :	Kohlenzusammensetzung El Cerrejón	51
Tabelle 4-2 :	Rauchgaszusammensetzung	52
Tabelle 4-3 :	Auslegungsparameter der 300 kW _{th} Versuchsanlage	53
Tabelle 4-4 :	Wärmebilanz Karbonator	55
Tabelle 4-5 :	Wärmebilanz Kalzinator.....	55
Tabelle 4-6 :	Wärmebilanz Brennkammer.....	56
Tabelle 5-1 :	Liste der Bauteile der Wärmerohre	59
Tabelle 5-2 :	Auslegungsparameter des CFB250	61
Tabelle 5-3 :	Auslegungsdaten der Kühllanlagen	70
Tabelle 5-4 :	Auslegungsparameter für die Fluidisierungsdüsen	72
Tabelle 5-5 :	Auslegungsparameter des Kalzinators	79
Tabelle 5-6 :	Auslegungsparameter der Brennkammer	81
Tabelle 5-7 :	Auslegungsparameter der internen Zyklone.....	86
Tabelle 5-8 :	Auslegungsdaten der Düsenböden des Prozessteils	87
Tabelle 5-9 :	Technische Daten der Strömungserhitzer.....	95
Tabelle 5-10 :	Auslegungsparameter des Kühlsystems	97
Tabelle 5-11 :	Position der Temperaturmessstellen in der CARINA-Versuchsanlage.....	101
Tabelle 5-12 :	Position der Druckmessstellen in der CARINA-Versuchsanlage	102
Tabelle 5-13 :	Technische Daten der Gasanalyse.....	104

Abkürzungsverzeichnis

BK	Brennkammer
CAD	Computer Aided Design
CARINA	Carbon Capture by means of an indirectly heated carbonate looping process
CCS	Carbon Capture and Storage
CFB	Circulating Fluidized Bed
CSIC	Institut Consejo Superior de Investigaciones Cientificas in Spanien
DeNO _x	Entstickung von Rauchgasen
DeSO _x	Rauchgasentschwefelung
EST	Institut für Energiesysteme und Energietechnik
FAU	Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Kalz	Kalzinator
Karb	Karbonator
GPU	Gas Processing Unit
GuD	Gas- und Dampfturbinenkraftwerk
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IEA	International Energy Agency
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
MEA	Monoethanolamine

Nomenklatur

Chemische Verbindungen

Symbol	Beschreibung
CH ₄	Methan
C _n H _m	Kohlenwasserstoffverbindungen
C _x H _y	Kohlenwasserstoffverbindungen
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CaO	Kalziumoxid
CaCO ₃	Kalziumkarbonat
CaSO ₄	Calciumsulfat
FCKW	Fluorchlorkohlen-wasserstoffe
H ₂	Wasserstoff
Me _x O _y	Metalloxid
Me _x O _{y-1}	Metalloxid in reduzierter Form
NH ₃	Ammoniak
N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NO _x	Stickstoffoxide
PFC	Perfluorcarbone
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SO _x	Schwefeloxide
SO ₂	Schwefeldioxid

Lateinische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
Ar	Archimedes-Zahl	-
C	Gaskonzentration	mol / m ³
c _w	Strömungswiderstandskoeffizient	-
d _p	Partikeldurchmesser	m
d _p [*]	Dimensionsloser Partikeldurchmesser	-
F ₀	Zugeführter Makeup-Strom	kmol / h
f _m	Anfangswert der möglichen Umwandlung von CaO zu CaCO ₃	-
F _R	Im Kreisprozess umlaufender CaO Strom	kmol / h
f _w	Grenzwert der Umwandlung von CaO zu CaCO ₃ im Kreisprozess bei verschwindendem Make-up	-
g	Erdbeschleunigung	m / s ²
H _u	Unterer Heizwert	MJ / kg
L	Charakteristische Abmessung	m
m	Masse	kg
ṁ	Massenstrom	kg / h
p	Druck	mbar
Q̇	Wärmestrom	W
Re	Reynold-Zahl	-
T	Temperatur	K
U	Leerrohrgeschwindigkeit	m / s
u	Fluid-Geschwindigkeit	m / s



u_g	Gasgeschwindigkeit der Düsen	m / s
u_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit	m / s
u_t	stationäre Partikelsinkgeschwindigkeit	m / s
u_t^*	Dimensionslose stationäre Partikelsinkgeschwindigkeit	-
V	Volumen	m ³
X_{ave}	Mittlere CaO Konversion in Abhängigkeit der Parameter F_R und F_0	-
X_{carb}	CO ₂ -Einbinderate im Carbonator	-
$X_{CO_2,total}$	CO ₂ -Gesamtabscheiderate	-

Griechische Buchstaben

Symbol	Beschreibung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W / m ² K
α_{Stahl}	Längenausdehnungskoeffizient	1 / K
Δ	Differenz	-
ε	Leerraumanteil	-
ε_{mf}	Leerraumanteil am Lockerungspunkt	-
λ	Luftüberschuss	-
λ_i	Wärmeleitfähigkeitswerte	W / m K
μ	dynamische Viskosität	Pa s
ρ	Dichte	kg / m ³
ϕ	Sphärizität	-
ξ	Widerstandskoeffizient	-

1 Einleitung

Die Menschheit produziere seit der Industriellen Revolution durch den global steigenden Energieverbrauch Jahr für Jahr immer mehr Kohlendioxid. Aufgrund des Anstiegs der Weltbevölkerung, des globalen wirtschaftlichen Wachstums und der Entwicklung des Lebensstandards werden die Energiebedürfnisse in den nächsten 100 Jahren weiter wachsen. Energieträger wie Kohle, Gas und Erdöl sind für die Sicherstellung der Stromerzeugung notwendig. Allerdings bewirkt die Verwendung dieser Energieträger Treibhausgasemissionen, welche die Erhöhung der globalen Temperatur bzw. den Anstieg des Meeresspiegels zur Folge haben. Um das weitere Steigen der CO₂-Emissionen zu verhindern, ist es notwendig, den CO₂-Ausstoß von Kraftwerken zu reduzieren. Die CCS-Technologie (Carbon-Capture-Storage-Technology), welche die CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksprozessen und die anschließende geologische Speicherung beschreibt, ist eine vielversprechende Methode für die Reduzierung der CO₂-Emissionen aus Kohlekraftwerken.

1.1 Motivation

Der globale Energiebedarf ist in den vergangenen Jahren kontinuierlich gestiegen. Im Jahr 2012 belief sich der globale Primärenergieverbrauch auf 17,8 Milliarden Tonnen Steinkohleneinheiten (Mrd. t SKE). Das waren 30 % mehr als im Jahr 2002. Die weltweite Energienachfrage wird in den nächsten 20 Jahren voraussichtlich um mehr als 50 % ansteigen [1, 2].

Zurzeit werden ca. 57 % der benötigten Energie durch fossil befeuerte Kraftwerke bereitgestellt, die im Wesentlichen Kohle und Erdgas als Brennstoff verwenden (Stand: 2013) [3]. Die mit der Verbrennung fossiler Energieträger verbundenen CO₂-Emissionen verursachen wesentlich den Treibhauseffekt und bewirken nach heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen eine Veränderung des Klimas. Seit den 1980er Jahren kam es zu einer Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur der Erdoberfläche um etwa 0,2 °C pro Dekade [1].

Die International Energy Agency (IEA) veröffentlichte in den Energy Technology Perspectives 2010 [4] zwei unterschiedliche Szenarien, wie sich die globale Stromerzeugung im Jahr 2050 zusammensetzen könnte (siehe Abbildung 1-1).

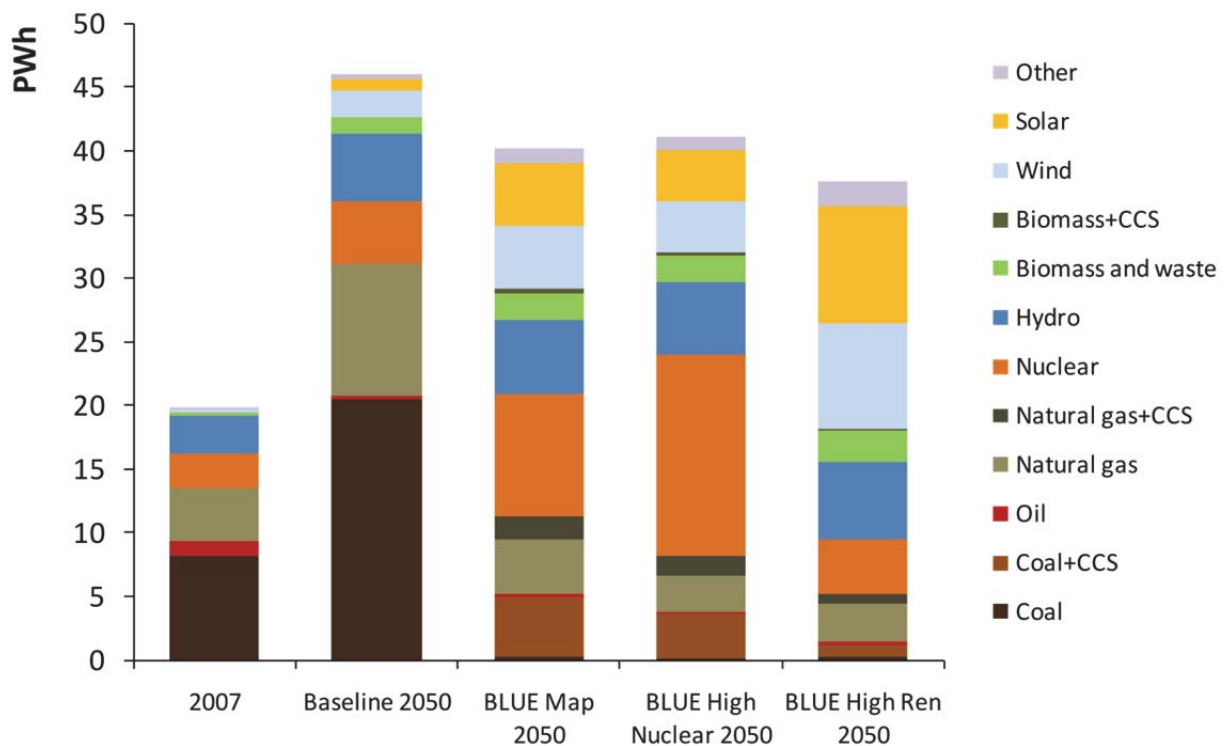


Abbildung 1-1 : Entwicklung der globalen Stromerzeugung nach Energieträger und Szenario [4]

Beide Szenarien gehen von einem deutlichen Anstieg des Stromverbrauchs aus, der sich bis zum Jahr 2050 aller Voraussicht nach verdoppelt. Im Basisszenario werden ca. 70 % fossile Brennstoffe verwendet. Im „BLUE map“-Szenario ist ein massiver Einsatz von erneuerbaren Energien bis zum Jahr 2050 berücksichtigt, durch welchen etwa 50 % des Gesamtstrombedarfs erzeugt werden. Die verbleibenden 50 % müssen durch die Nutzung von fossilen Brennstoffen oder Kernenergie bereitgestellt werden, um eine stabile Stromversorgung zu garantieren. Im Jahr 2012 wurden in Deutschland rund 617 Mrd. kWh Strom erzeugt (siehe Abbildung 1-2).

Fast 40 % der gesamten CO₂-Emissionen in Deutschland werden von Kraftwerken verursacht. Die Bundesregierung hat sich vorgenommen, den CO₂-Ausstoß deutlich zu senken. Bis zum Jahr 2020 sollen die CO₂-Emissionen um bis zu 40 % gegenüber dem Stand von 1990 reduziert und weiterhin bis zum Jahr 2050 um 80 % gegenüber 1990 gesenkt werden. Das Ziel besteht darin, die CO₂-Konzentration auf weniger als 450 ppm zu begrenzen [1, 5].

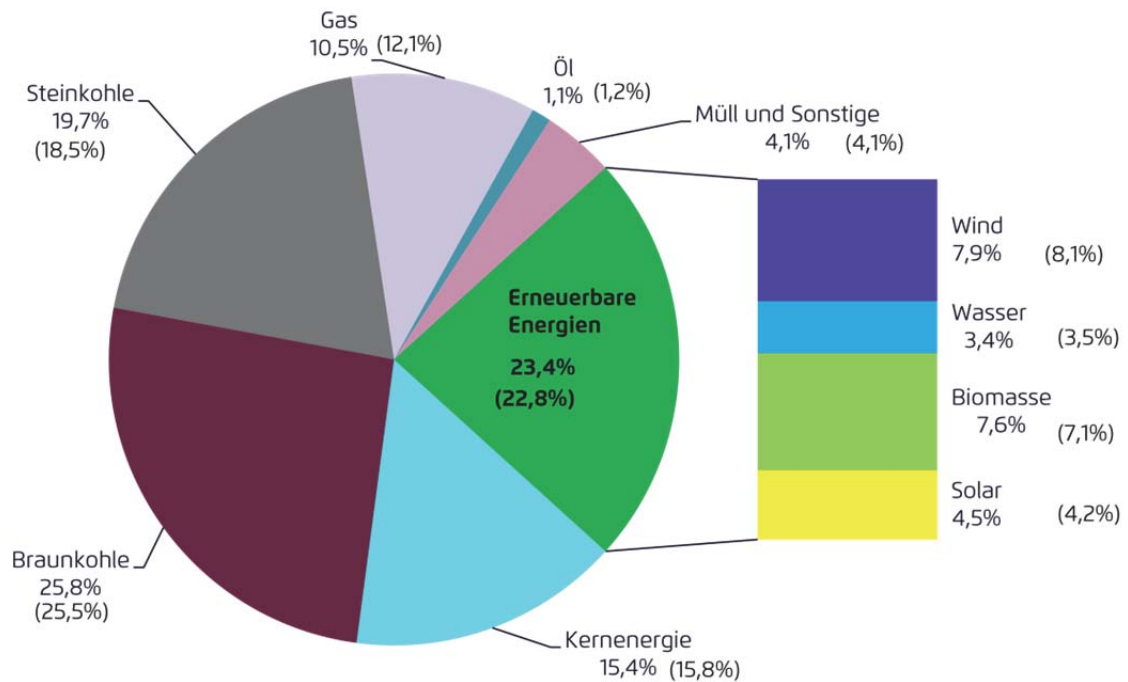


Abbildung 1-2 : Anteile an der Bruttostromerzeugung 2013
(Werte 2012 in Klammern 617 Mrd. kWh) [6]

1.2 CO₂-Emission

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Treibhausgase, die eine Temperaturerhöhung verursachen. Als wichtigste Treibhausgase sind im Kyoto-Protokoll Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Distickstoffmonoxid (N₂O), Perfluorcarbone (PFC), Flurchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Schwefelhexafluorid (SF₆) aufgelistet [7].

Der jeweilige Konzentrationsanstieg von CO₂, CH₄ und N₂O ist in Abbildung 1-3 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Konzentrationen von CO₂ und N₂O seit Beginn der Industrialisierung um ca. 50 % angestiegen sind. Die CH₄-Konzentration in der Atmosphäre hat sich in dieser Zeit mehr als verdoppelt.

Kohlendioxid stellt den größten Anteil an den anthropogenen Treibhausgasemissionen dar. Im Environmental Outlook Baseline [8] wird berichtet, dass im Jahr 2010 ein Allzeithoch von 30,6 Gt emittierten CO₂ erreicht wurde. Ohne weitere Maßnahmen gehen Prognosen davon aus, dass bis zum Jahre 2050 die Emissionen um weitere 50 % ansteigen. 70 % dieser CO₂-Emissionen werden dabei der Energienutzung zugeschrieben.

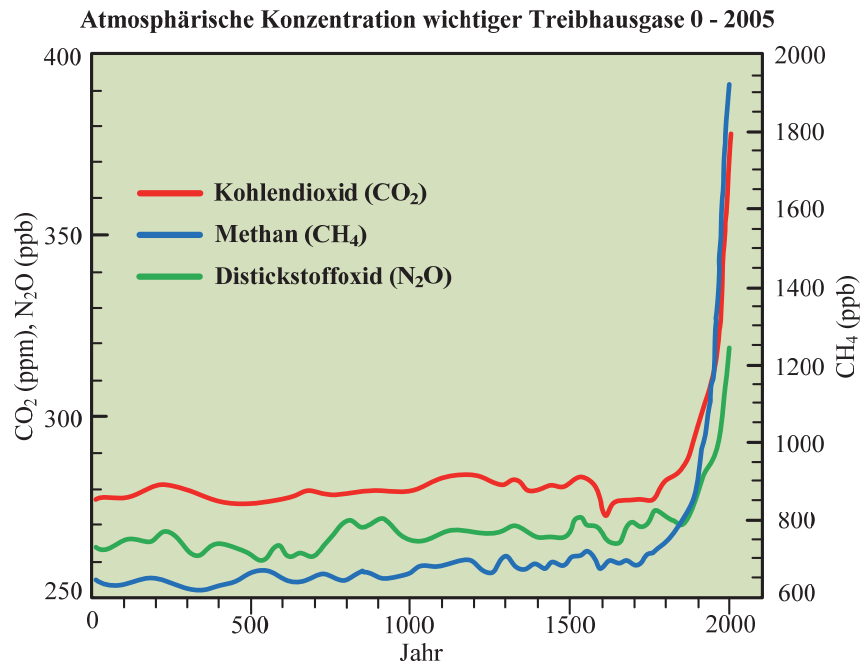


Abbildung 1-3 : Anstieg der Konzentration verschiedener Treibhausgase [9]

Tabelle 1-1 bietet eine Zusammenfassung der bedeutendsten CO₂-Quellen mit einem Ausstoß von jeweils mehr als 0,1 Mt CO₂ pro Jahr.

Tabelle 1-1 : Übersicht CO₂-Quellen und Emissionen großer stationärer Quellen durch Nutzung fossiler Brennstoffe [10]

Sektor	CO ₂ -Emissionen aus großen stationären Quellen weltweit (Gt)	Prozentualer Anteil an der Gesamtemission aus diesen Quellen	CO ₂ -Konzentration im Abgasstrom
Energiewirtschaft	10,5	45%	3-4% (Gasturbine) 14% (IGCC)
Stahlherstellung	1,5	6%	15-27%
Zementherstellung	0,93	4%	14-33%
Raffinerien	0,8	3%	3-13%
Chemische Industrie	0,4	2%	z.B. NH ₃ , EO: 100%
Transport	5,6	24%	-
Sonstige	3,4	14%	-

1.3 Möglichkeiten der Reduzierung von CO₂

Bei der Umwandlung der chemisch gespeicherten Energie kohlenstoffhaltiger Energieträger in Wärme, Kraft oder Elektrizität entsteht bei der Oxidation Kohlendioxid. Es gibt drei grundlegende Möglichkeiten, um die Emission von CO₂ und anderer klimatisch wirksamer Abgase zu reduzieren:

- Verbrauchsreduktion
- Effizienzsteigerung
- Energieträgersubstitution

Abbildung 1-4 zeigt Maßnahmen, die nötig sind, um eine der drei Möglichkeiten zu nutzen.



Abbildung 1-4 : Möglichkeiten der CO₂-Vermeidung auf verschiedenen Energieebenen [11]

Verbrauchsreduktion ist die grundlegendste Möglichkeit der CO₂-Vermeidung, da die Reduktion des Verbrauchs einen geringeren Bedarf an Energiedienstleistung zur Folge hat

und somit entsprechend weniger klimarelevante Emissionen freigesetzt werden. Aber sowohl durch die steigende Bevölkerungszahl als auch durch den zunehmenden Energiebedarf pro Person ist die Reduktion von Energiedienstleistungen meist schwer durchsetzbar.

Eine weitere Möglichkeit der CO₂-Vermeidung ist die Effizienzsteigerung, durch welche ein besseres Ausnutzen der eingesetzten Energieträger erreicht werden kann. Dabei wird im Energiewandlungsprozess die gleiche Endenergie mit weniger Primärenergieeinsatz erzeugt, wodurch die absoluten Emissionen sinken.

Die dritte Möglichkeit der CO₂-Vermeidung ist die Verwendung kohlenstoffarmer Energieträger. Durch die Nutzung von erneuerbaren Energien, wie z. B. Solarenergie, Wasserkraft (Hydroenergie), Windenergie, können CO₂-Emissionen fast vollständig vermieden werden. Kernenergie bewirkt ebenfalls kaum CO₂-Emissionen, jedoch gibt es bisher keine Lösung für die Endlagerung der radioaktiven Rückstände.

Der Einsatz von erneuerbaren Energieträgern im Grundlastbetrieb ist noch nicht möglich, weshalb die CO₂-Emissionen beim Einsatz fossiler Energieträger gesenkt werden müssen. Bei der Anwendung der CCS-Technologie wird die CO₂-Emission im Bereich der Energiezeugung reduziert.

Abscheidung und Speicherung von CO₂ aus Kraftwerken ist eine Option für die deutliche Reduzierung der CO₂-Emissionen im Bereich der Stromerzeugung. In Deutschland und vielen anderen Ländern beschäftigt sich die Forschung damit, zukünftig CO₂ mit CCS-Technologien in Kraftwerken abzutrennen und geologisch zu lagern.

In den letzten Jahren sind mehrere Verfahren zur CO₂-Abscheidung untersucht worden [12], darunter das IGCC-Verfahren, die Oxyfuel-Verbrennung oder die MEA-Wäsche. Jedoch haben all diese Verfahren den Nachteil von enormen energetischen Wirkungsgradverlusten von etwa 10 bis 14 Prozentpunkten (inklusive CO₂-Kompression), was die Wirtschaftlichkeit und die Akzeptanz dieser Verfahren infrage stellt. Im Vergleich dazu hat der Carbonate Looping Prozess einen deutlich geringeren Effizienzverlust von rund 5 bis 7 Prozentpunkten (inklusive CO₂-Kompression). Außerdem kann das Verfahren bei Bestandskraftwerken für die Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas nachgerüstet werden.

1.4 Aufbau der Arbeit

Das Institut für Energiesysteme und Energietechnik (EST) der Technischen Universität Darmstadt hat eine Versuchsanlage im 1 MW_{th}-Maßstab errichtet, an welcher erfolgreich Versuche des direkt beheizten Carbonate Looping Prozesses durchgeführt wurden. Als weiterer Entwicklungsschritt ist am Fachgebiet EST der Aufbau einer 300 kW_{th} Versuchsanlage für den indirekt beheizten Carbonate Looping Prozess geplant.

Dieser Innovationsprozess wird in einem von der Europäischen Union geförderten Projekt CARINA (Carbon Capture by means of an indirectly heated carbonate looping process) am EST erforscht. Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist die verfahrenstechnische und energetische Optimierung des direkt beheizten Carbonate Looping Prozesses. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine 300 kW_{th} Versuchsanlage für den indirekt beheizten Carbonate Looping Prozess geplant und konstruiert. Hierzu werden die Reaktoren der Versuchsanlage neu ausgelegt, der Wärmeübergang der Reaktormauernung wird berechnet und im Folgenden mit CAD geplant, konstruiert und positioniert.

Die Arbeit ist in drei Hauptabschnitte gegliedert. Kapitel 1 beschreibt die Zielsetzung und Motivation der Arbeit. In Kapitel 2 und 3 werden die theoretischen Grundlagen zu den Themengebieten CO₂-Abscheidung, Wärmerohre und Wirbelschichttechnologie erläutert. Thema von Kapitel 4 und 5 sind das Design, der Aufbau und die Funktionsweise aller Bauteile sowie die notwendigen Aggregate. Die Arbeit wird von einer kurzen Zusammenfassung mit Ausblick abgeschlossen.

2 Kohlendioxid-Abscheidung

CO₂-Sequestrierung (Carbon Capture and Storage, CCS) bezeichnet die Abtrennung von durch die Verbrennung von fossilen oder erneuerbaren Energieträgern bedingtem CO₂ mit anschließender geologischer Speicherung, sodass es für sehr lange Zeit nicht in die Atmosphäre gelangen kann [13]. CCS-Verfahren sind prinzipiell nicht auf die Stromerzeugung beschränkt, sondern auch auf CO₂-haltige Abgasströme anderer Industrieprozesse anwendbar, wie etwa die Produktion von Stahl oder Zement.

CCS umfasst die folgenden drei Schritte:

1. Abscheidung
2. Transport
3. Speicherung/Lagerung

Zur Abscheidung von CO₂ stehen derzeit drei verschiedene, intensiv diskutierte Technologien zur Verfügung, die in Kapitel 2.1 detailliert erläutert werden.

Für den Transport wird das CO₂ unter hohem Druck verflüssigt, da im gasförmigen Zustand die zu transportierenden Volumina zu groß wären. Als Transportmittel kommen Pipelines, Schiffe, Eisenbahn oder Lkw infrage. Große CO₂-Mengen aus Kraftwerken (Größenordnung von 1 bis 10 Mt pro Jahr) würden sinnvollerweise über Pipelines oder per Schiff transportiert werden. Eine Analyse kommt zu dem Ergebnis, dass bis zu einer Strecke von 1.000 km Pipelines wirtschaftlicher sind, über 1.000 bis 1.500 km sollte das CO₂ per Schiff transportiert werden [14]. In Pipelines wird CO₂ auf mehr als 100 bar verdichtet, um die Ausbildung einer Gasphase zu vermeiden. In Schiffen wird das CO₂ überwiegend im kaltflüssigen Zustand transportiert [10]. Sollte CCS im großen Maßstab angewandt werden, wäre der Transport per Pipeline langfristig die effizienteste Lösung [15].

Die Speicherung oder Lagerung des CO₂ ist der abschließende Schritt des CCS-Verfahrens. CO₂ kann in verschiedenen Lagerstätten eingespeichert werden, etwa nichtabbaubaren Kohlevorkommen, salinen Aquiferen sowie in erschöpften Erdgas- und Erdöllagern.

Abbildung 2-1 zeigt das gesamte CCS-Verfahren von der Abscheidung über den Transport bis hin zur Speicherung oder Lagerung des CO₂.

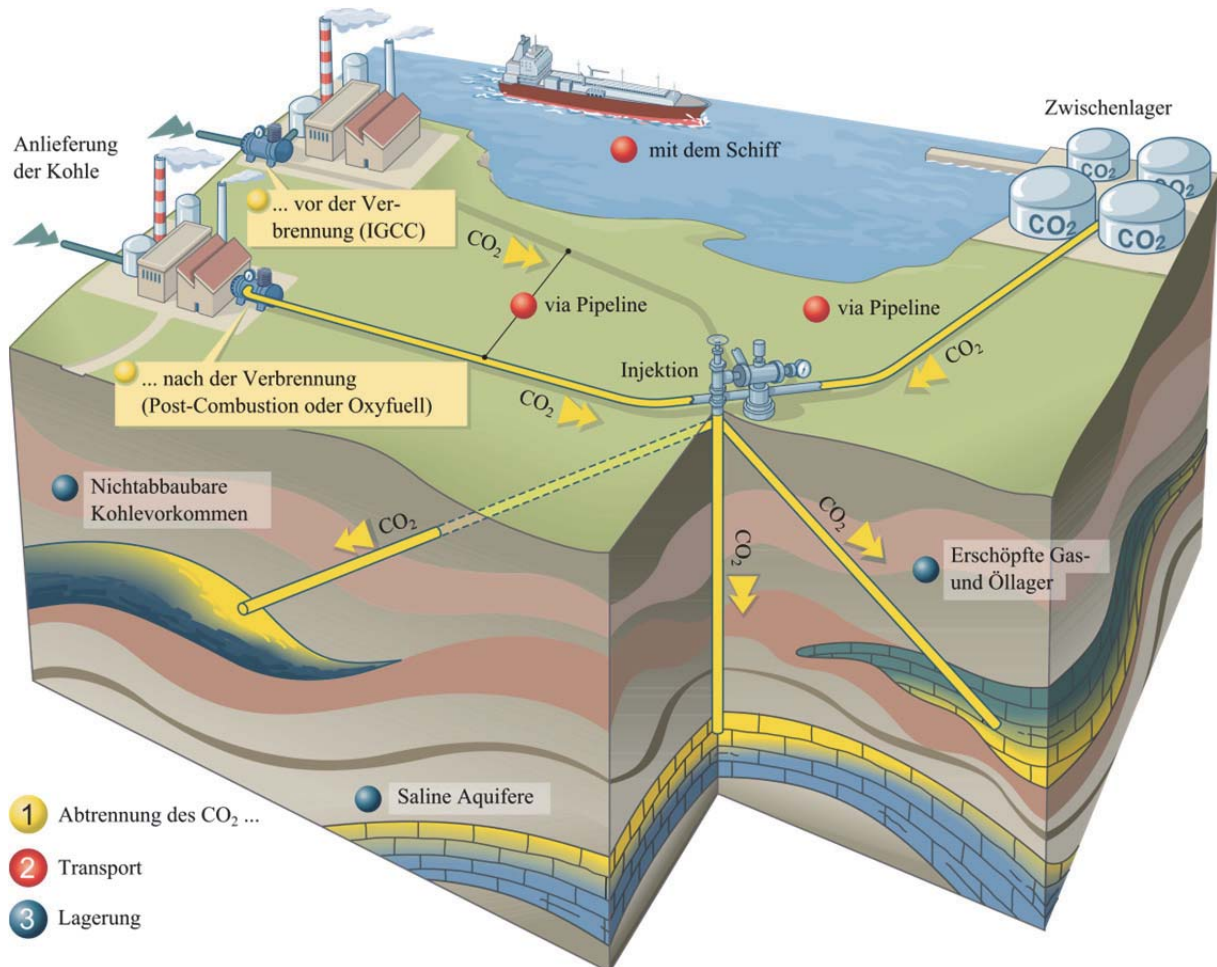


Abbildung 2-1 : CCS-Verfahren [16]

Das CCS-Verfahren erhöht den Energie- und Kostenaufwand der Stromerzeugung. Die Kosten liegen (in Abhängigkeit vom jeweiligen Abscheideverfahren) bei ca. 20 € je Tonne CO_2 für Kombikraftwerke mit integrierter Kohlenvergasung. Für konventionelle Kraftwerke betragen die Kosten ca. 40 bis 50 € je Tonne CO_2 [17].

Anstelle der Speicherung kann die Nutzung oder Verwertung von CO_2 sinnvoll sein. Möglichkeiten, das abgeschiedene CO_2 zu verwenden, bestehen in der chemischen Industrie zur Erzeugung von synthetischen Kraftstoffen, des Weiteren ist die physikalische Anwendung in der Erdöl- und Erdgasförderung zu nennen. Derzeit werden in der chemischen Industrie ca. 180 Mt CO_2 pro Jahr verwendet und bei der physikalischen Anwendung in Erdöl- und Erdgasfeldern ca. 20 Mt pro Jahr [17, 18]. Im Vergleich der jährlich emittierten Menge an CO_2 von 30,6 Gt wird weniger als 1 % des Kohlenstoffdioxids stofflich verwendet.

2.1 Ansätze zur CO₂-Abscheidung

Es werden drei Verfahren zur Abscheidung von CO₂ aus dem Rauchgas von Kohlekraftwerken unterschieden: die Abscheidung vor der Verbrennung (Pre-Combustion-Verfahren), die Verbrennung mit Sauerstoff (Oxyfuel-Verfahren) und die Abscheidung nach der Verbrennung (Post-Combustion-Verfahren). In Abbildung 2-2 sind die Verfahren schematisch dargestellt.

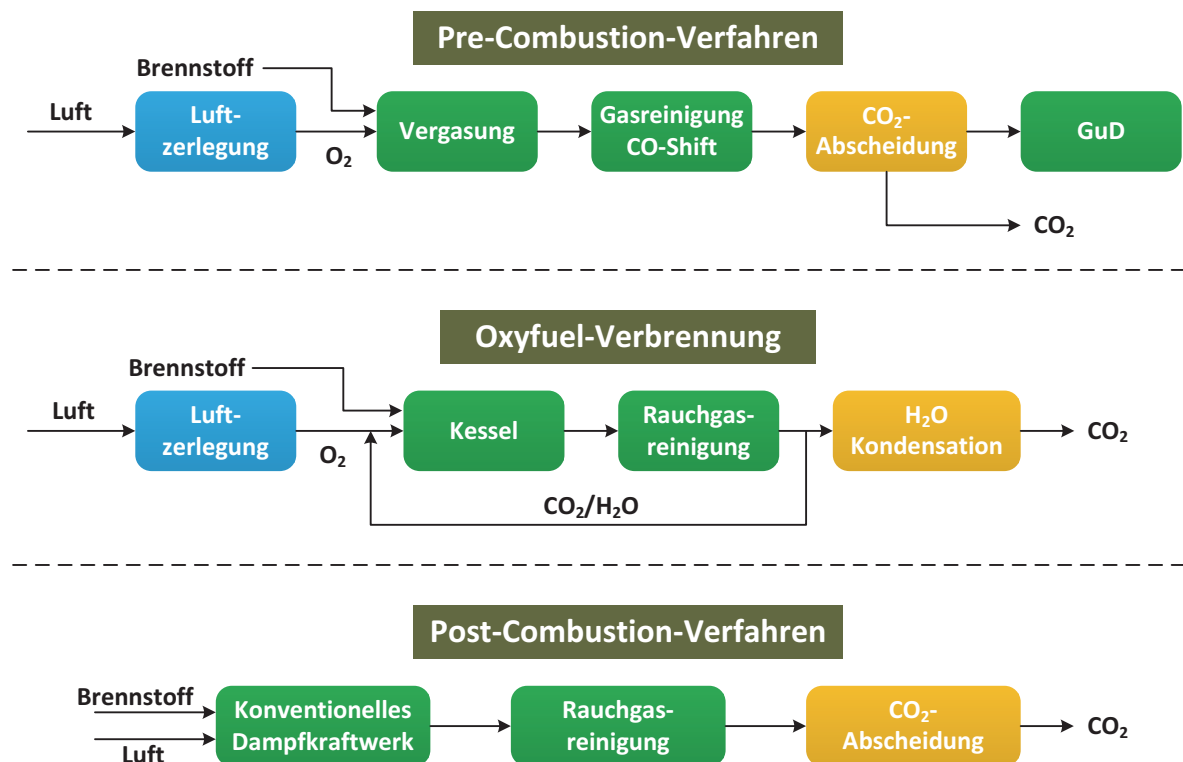


Abbildung 2-2 : Kategorien des CCS-Verfahrens [19]

2.1.1 Pre-Combustion-Technologien

Bei dem „Pre-Combustion“ Verfahren wird das Kohlenstoffdioxid vor der eigentlichen Verbrennung des Brennstoffes abgeschieden. Der sogenannte Integrated Gasification Combined Cycle Prozess (IGCC) ist ein kombinierter Gas- und Dampfkraftprozess mit integrierter Brennstoffvergasung. Der Brennstoff, meist Kohle, wird zuerst vergast und

anschließend in einem GuD-Kombikraftwerk verbrannt [20]. Abbildung 2-3 vermittelt einen Überblick über den Ablauf eines IGCC-Prozesses.

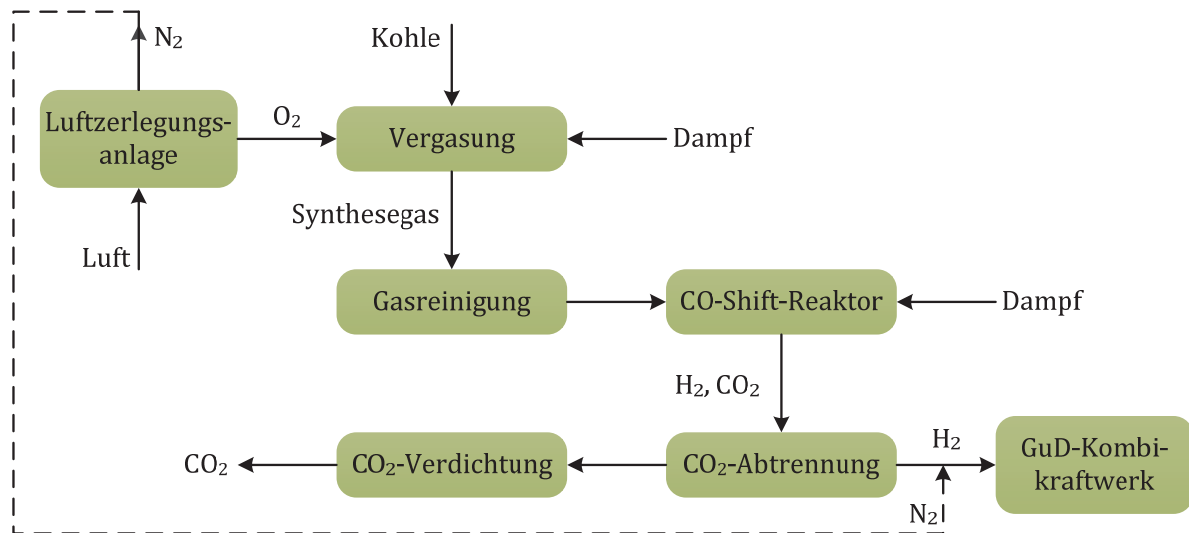
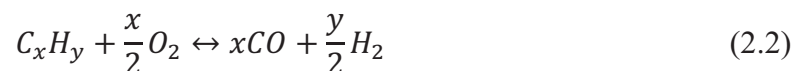
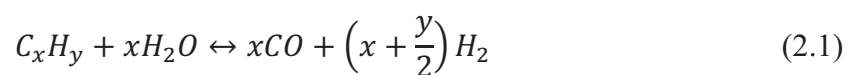


Abbildung 2-3 : Vereinfachter schematischer Aufbau des IGCC-Prozesses

Beim IGCC-Prozess wird Kohle durch Zufuhr von Wasserdampf und reinem Sauerstoff, meist aus einer kryogenen Luftzerlegungsanlage, in ein Synthesegas übergeführt. Während der Vergasung von Kohle finden im Wesentlichen die folgenden Reaktionen statt [21].



Der Prozess wird bei Drücken zwischen 20 und 40 bar und Temperaturen von ca. 1.300 bis 1.500 °C betrieben [22]. Das entstehende Synthesegas besteht im Wesentlichen aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂). Das Synthesegas wird in eine Gasreinigungsanlage eingeleitet, um die Asche und die bei der Vergasung entstehende Schlacke zu entfernen. Anschließend strömt das Synthesegas in den Shift-Reaktor, in dem durch Einleitung von Wasserdampf die Wassergas-Shift-Reaktion gemäß Gleichung (2.3) stattfindet [21].



Nach Ablauf dieser Reaktion beträgt der Druck des Synthesegases ca. 50 bar. Es enthält etwa 56 % Wasserstoff, 40 % CO₂ und 4 % andere Gase [23]. Aufgrund der relativ hohen CO₂-Konzentration und der gegenüber der Verbrennung kleinen Masseströme ist es günstig, die Abscheidung des CO₂ unmittelbar nach der CO-Shift Reaktion durchzuführen. Die Abtrennung von CO₂ aus diesem Gasstrom ist viel einfacher und weniger kostenintensiv als die Abscheidung aus dem Rauchgas [23]. Derzeit erfolgt die CO₂-Abscheidung durch den Einsatz von gekühltem Methanol oder Ethylenglycol [23]. Das abgetrennte CO₂ wird anschließend aufbereitet, verdichtet und gelagert. Der verbleibende Wasserstoff wird mit Stickstoff gemischt und in der Gasturbine des GuD-Kombikraftwerkes verbrannt.

IGCC-Kraftwerke erreichen einen elektrischen Nettowirkungsgrad von 42 % bis 46 %. Bei einer CO₂-Abscheiderate von ca. 90 % beträgt der Wirkungsgradverlust 7 % - 9,5 % [24].

2.1.2 Oxyfuel-Technologien

Beim Oxyfuel-Verfahren wird der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt, wobei der Stickstoff aus der Luft bereits vor der Verbrennung abgetrennt wird. Man erreicht so eine Reduzierung der Abgasmenge um ca. 75 %. Das Abgas besteht hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf. Der Wasserdampf wird durch Auskondensieren mit geringem Energieaufwand abgetrennt. Die CO₂-Konzentration im Rauchgas von Oxyfuel-Anlagen beträgt ca. 80 - 90 Vol. % [25].

Die adiabate Verbrennungstemperatur bei der Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff ist jedoch deutlich höher als bei einer konventionellen Verbrennung. Sie beträgt etwa 3.500 °C und liegt somit deutlich über den maximalen Einsatztemperaturen verfügbarer Werkstoffe [26]. Um die Verbrennungstemperatur zu begrenzen, wird ein Teil des abgekühlten Rauchgases in den Feuerungsraum rezirkuliert.

In Abbildung 2-4 ist eine Schaltungsvariante des Oxyfuel-Prozesses mit Rauchgasrezirkulation dargestellt. Es gibt zwei Rauchgasrezirkulationspfade, und zwar den primären Rücklaufweg zur Förderung des Kohlenstaubs und den sekundären Rücklaufweg, in den der Sauerstoffstrom eingeleitet wird.

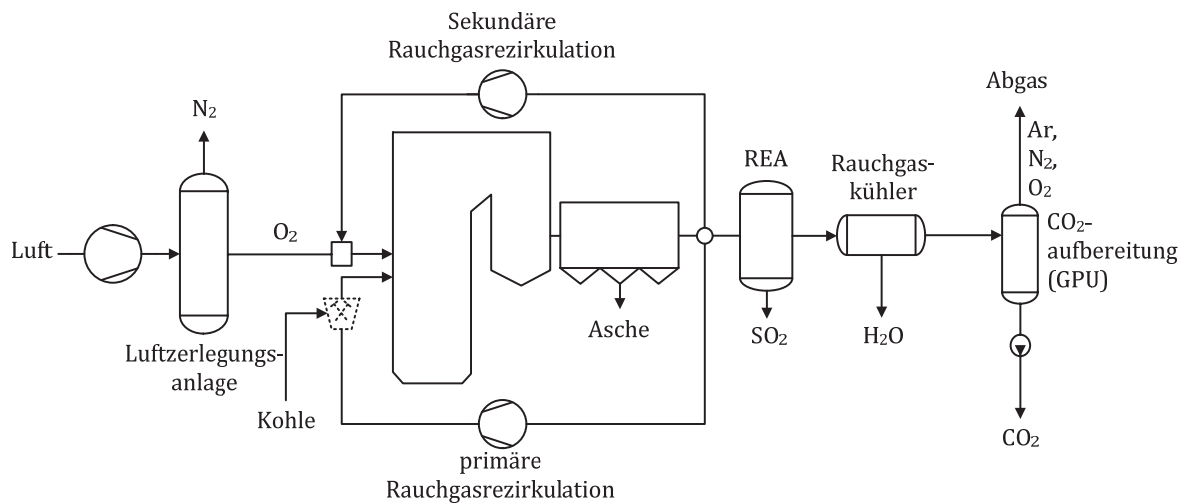


Abbildung 2-4 : Ein vereinfachter Aufbau eines Oxyfuel-Kraftwerkes [22].

Das Oxyfuel-Verfahren ist grundsätzlich nur für Neuanlagen geeignet, ein Nachrüsten (sogenanntes Retrofitting) bestehender Anlagen ist nur mit hohem Aufwand möglich [27].

Der wesentliche Nachteil des Oxyfuel-Verfahrens ist die energetisch sehr aufwendige Sauerstoffbereitstellung in einer Luftzerlegungsanlage. Durch Ausnutzen der unterschiedlichen Kondensationstemperaturen kann der Sauerstoff bei sehr niedrigen Temperaturen vom Stickstoff getrennt werden. Um diese niedrigen Temperaturen zu erreichen, wird viel Energie benötigt, sodass der Gesamtwirkungsgrad des Prozesses deutlich reduziert wird [28].

Das Unternehmen Vattenfall betreibt seit September 2008 eine Versuchsanlage mit einer Leistung von 30 MW_{th} am Industriepark „Schwarze Pumpe“ in Brandenburg [29]. Der erwartete Wirkungsgradverlust des optimierten Oxyfuel-Verfahrens liegt bei ca. 7 - 11 % [30].

Das Chemical Looping Verfahren stellt eine innovative Art der Oxyfuel-Verbrennung dar. Im Unterschied zur klassischen Oxyfuel-Verbrennung wird der benötigte Sauerstoff nicht von der energieintensiven Luftzerlegungsanlage, sondern durch einen Sauerstoffträger bereitgestellt. Abbildung 2-5 zeigt die prinzipielle Funktionsweise des Chemical Looping Prozesses, der in zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren durchgeführt wird. Durch die Verwendung von zwei Reaktoren wird der direkte Kontakt zwischen dem Brennstoff und der Verbrennungsluft vermieden.

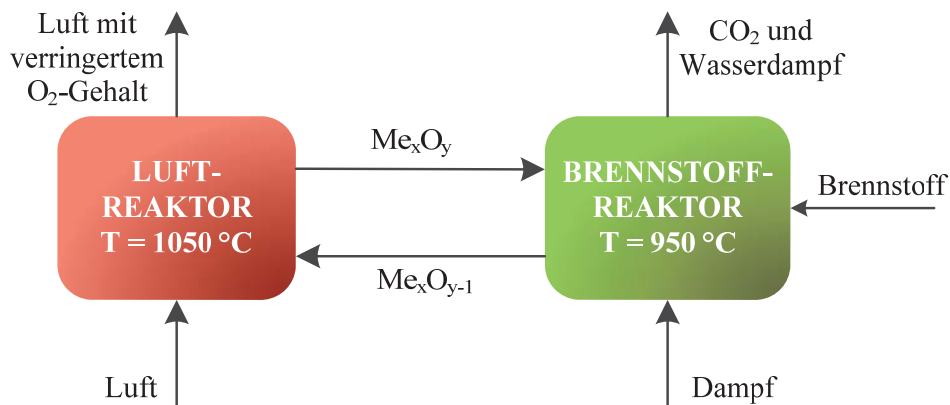


Abbildung 2-5 : Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens

Der Sauerstoffträger, der in den meisten Fällen ein Metalloxid ist, nimmt im Luftreaktor bei einer Temperatur von etwa 1.050 °C den Luftsauerstoff auf [12]. Das Abgas des Luftreaktors besteht fast ausschließlich aus Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff. Im Luftreaktor findet die folgende Oxidationsreaktion statt [31].



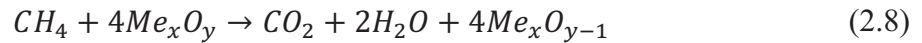
Das dabei entstehende Metalloxid wird aus dem Luftreaktor abgeschieden und dem Brennstoffreaktor zugeführt, welcher bei ca. 950 °C betrieben wird. Der im Metalloxid gebundene Sauerstoff reagiert mit dem Brennstoff nach folgender Bruttoreaktionsgleichung [31].



Der reduzierte Sauerstoffträger wird wiederum dem Luftreaktor zugeführt. Das Abgas aus dem Brennstoffreaktor besteht fast ausschließlich aus Kohlendioxid und Wasserdampf; letzterer wird durch Kondensation abgeschieden, um nahezu reines Kohlendioxid als Abgas zu erhalten.

Da im Brennstoffreaktor zwei Feststoffe reagieren, läuft die Reaktion sehr langsam ab. Um ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, wird der Brennstoff vergast, bevor die Reaktion mit dem Sauerstoffträger stattfindet. Wasserdampf wird als Vergasungs- und Fluidisierungsmedium verwendet, sodass das erzeugte Synthesegas hauptsächlich aus

Wasserstoff (H₂), Kohlenmonoxid (CO) und Pyrolyseprodukt (CH₄) besteht [32]. Die Hauptreaktionen mit dem Sauerstoffträger lauten wie folgt:



Im Abgas befinden sich noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Wasserstoff; diese werden durch Eindüsung von Sauerstoff in die Abgasleitung vollständig umgesetzt [12].

Das Chemical Looping Verfahren ist in verschiedenen Versuchsanlagen sowohl im Labor- als auch semi-industriellen Maßstab (0,5 - 1.000 kW_{th}) umgesetzt und analysiert worden [33, 34].

2.1.3 Post-Combustion-Technologien

Bei den „Post-Combustion“-Technologien wird das Kohlenstoffdioxid aus dem Rauchgasstrom nach dem Verbrennungsprozess abgeschieden. Der große Vorteil der Post-Combustion-Verfahren ist die Nachrüstbarkeit für Bestandsanlagen.

Für die Abscheidung des Kohlendioxids im Post-Combustion-Betrieb stehen prinzipiell mehrere Verfahren zur Verfügung. Das am weitesten entwickelte und erprobte Verfahren ist hierbei die Aminwäsche, bei der das CO₂ durch eine chemische Absorption mittels Aminen abgeschieden wird [35].

Bei der Aminwäsche werden zwei Kolonnen, der Absorber und der Desorber, eingesetzt. Als Absorptionsmittel können verschiedene Amine, wie z. B. Monoethanolamin (MEA), verwendet werden [36]. Abbildung 2-6 zeigt die schematische Darstellung einer MEA-Wäsche, die bereits seit den 1970er Jahren zur CO₂-Abscheidung eingesetzt wird [37].

Das CO₂-reiche Kraftwerksrauchgas wird in die Absorberkolonne eingeleitet, in welcher das CO₂ durch ein Waschmittel chemisch gebunden wird. Da die Einbindereaktion von CO₂ bei etwa 40 °C abläuft, wird das Rauchgas zunächst auf ca. 40 °C abgekühlt und dann der Absorberkolonne zugeführt. Das gereinigte Rauchgas wird an die Atmosphäre abgegeben. Das mit CO₂ gesättigte Waschmittel tritt am Boden der Absorberkolonne aus, wird über einen

Wärmetauscher geführt und in die Desorberkolonne eingesprüht. In dieser Kolonne wird das CO_2 bei Temperaturen von etwa 100 bis 150 °C aus dem Waschmittel abgeschieden. Dafür wird Niederdruckdampf aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf des vorgeschalteten Kraftwerkes entnommen. Am oberen Austritt der Desorberkolonne wird das mit Wasserdampf gesättigte CO_2 abgezogen. Nach einer Abkühlung wird der Wasserdampf durch Kondensation abgeschieden, sodass reines CO_2 für weitere Prozessschritte zur Verfügung steht. Das regenerierte Waschmittel in der Desorberkolonne wird anschließend zurück in die Absorberkolonne geführt und steht für einen weiteren Zyklus zur Verfügung [38].

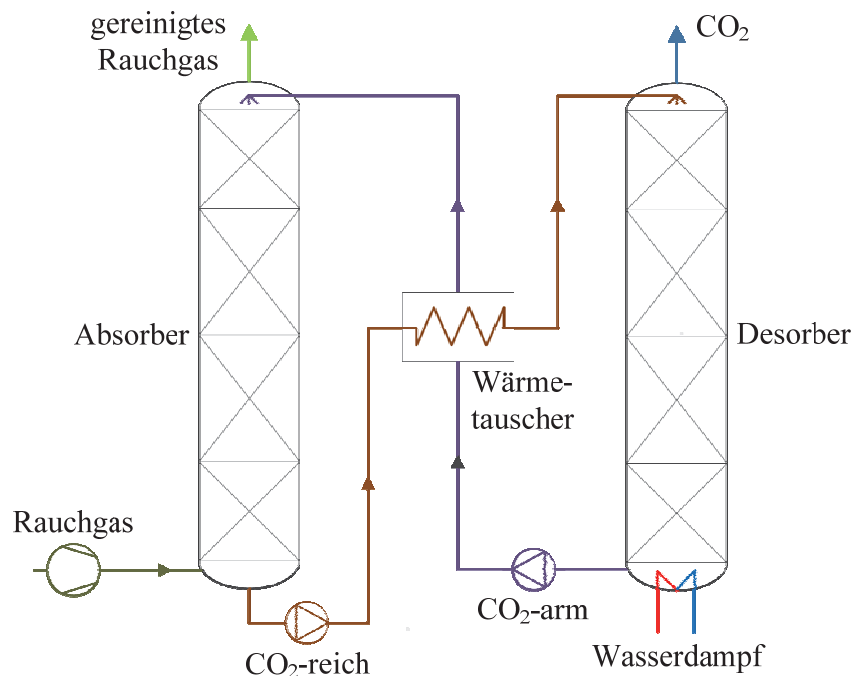


Abbildung 2-6 : Schematischer Aufbau einer MEA-Wäsche [39]

Die regenerative Wärmeübertragung zwischen den Kolonnen verringert den Wärmebedarf der Desorption. Der hohe Energiebedarf für die Regeneration des Sorbens, der in Form von Dampf aufgebracht wird, ist die Ursache für die Reduktion des Kraftwerkswirkungsgrades. Nicht berücksichtigt sind dabei die Bestandteile des zugeführten Rauchgases, wie SO_x und NO_x , die mit dem Waschmittel reagieren und es dadurch abbauen.

Durch die Aminwäsche kann eine hohe CO_2 -Abscheidungseffizienz von 90 % erzielt werden [40]. Der resultierende Energiebedarf zur Regeneration des Sorbens erfordert ca. 3 - 4 $\text{GJ/t}_{\text{CO}_2}$

[41]. Die CO₂-Vermeidungskosten bei der Verwendung von Aminwäschen betragen derzeit ca. 44 €/t_{CO2} [42].

Der Wirkungsgradverlust einer MEA-Wäsche liegt bei ca. 7 - 8 % (ohne Kompression des CO₂), wenn sie bei einem bestehenden Kraftwerk nachgerüstet wird [43]. Die MEA-Wäsche steht weltweit im Fokus der CCS-Forschung; besonderes Augenmerk liegt auf der Verringerung des Wirkungsgradverlustes.

Weitere Post-Combustion-Verfahren sind das Chilled-Ammonia-Verfahren, Trennverfahren mit Membranfiltern und das Carbonate Looping Verfahren. Letzteres wird detailliert in Kapitel 2.2 beschrieben.

2.2 Carbonate Looping Prozess

Das Carbonate Looping Verfahren ist ein Post-Combustion-Verfahren, das die reversible Reaktion der Umwandlung von Kalziumkarbonat zu Kalziumoxid und Kohlenstoffdioxid im Temperaturbereich zwischen 650 und 900 °C ausnutzt. Im Jahr 1999 wurde die Verwendung dieser Reaktion zur Abscheidung von CO₂ aus Kraftwerksrauchgasen im Rahmen von CCS vorgeschlagen [44].

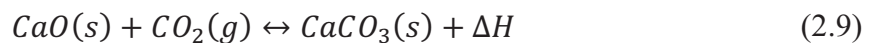
Die Vorteile dieses Verfahrens sind im Vergleich zu anderen Abscheideverfahren der geringe energetische Aufwand und die Möglichkeit, bereits bestehende Kraftwerke mit der Technik nachzurüsten. Weiterhin kann die Absorptionswärme durch das hohe Temperaturniveau im Kraftwerksprozess genutzt werden. Das Carbonate Looping Verfahren verwendet Kalkstein als Sorbens, welcher kostengünstig und in ausreichenden Mengen in der Natur vorhanden ist.

Das Carbonate Looping Verfahren besteht aus zwei Schritten, die sich fortlaufend wiederholen: Im ersten Schritt wird das Kohlendioxid im ersten Reaktor, dem Karbonator, mithilfe von Kalziumoxid (CaO) von den Abgasen getrennt und das nahezu CO₂-freie Rauchgas an die Umwelt abgegeben. Im zweiten Schritt wird das bei der Reaktion entstehende Kalziumkarbonat (CaCO₃) in den zweiten Reaktor, den Kalzinator, überführt und das eingebundene CO₂ wieder freigesetzt. Das dabei entstehende CaO wird dem Karbonator erneut zugeführt.

Für den Carbonate Looping Prozess ist die Anwendung von zwei miteinander verbundenen Wirbelschichtreaktoren vorgeschlagen worden, da das Verfahren eine gute Durchmischung

zwischen Feststoffen und Gas bei konstanter Temperatur erfordert. Die prinzipielle Funktionsweise des Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abtrennung zeigt Abbildung 2-7.

Die Kraftwerksabgase werden in den Karbonator eingeleitet, wo die Karbonisierungsreaktion stattfindet. Hierbei handelt es sich um eine exotherme Reaktion, die bei einer Temperatur von ca. 650 °C abläuft [45]. Die Kalzinierungsreaktion, welche im Kalzinator stattfindet, ist eine endotherme Reaktion und läuft bei ca. 900 °C ab [46]. Die entsprechende Bruttoreaktionsgleichung lautet wie folgt:



Die Reaktionsenthalpie der Karbonisierung und Kalzinierung beträgt $\Delta H = 178,3 \text{ kJ/mol}$ [47].

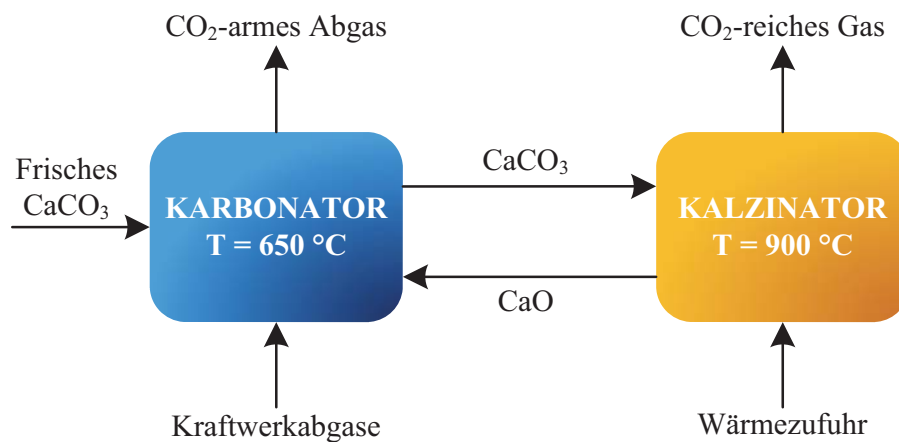


Abbildung 2-7 : Carbonate Looping Prozess

Das chemische Gleichgewicht der Karbonisierungs- bzw. Kalzinierungsreaktion hängt stark von Temperatur und Druck ab [48]. Das chemische Gleichgewicht wurde beispielsweise durch Baker im Jahr 1962 bestimmt und kann für einen Druck von 1,013 bar mithilfe von Gleichung (2.10) abgeschätzt werden [48].

$$\log p_{CO_2,GGW} = 7,079 - \frac{38000}{4,574 T} \quad (2.10)$$

Abbildung 2-8 zeigt den Gleichgewichtspartialdruck p_{CO_2} durch den Zerfall von $CaCO_3$ im Temperaturbereich von ca. 550 bis 900 °C, der bei einer Temperatur von 650 °C ungefähr 0,012 atm beträgt.

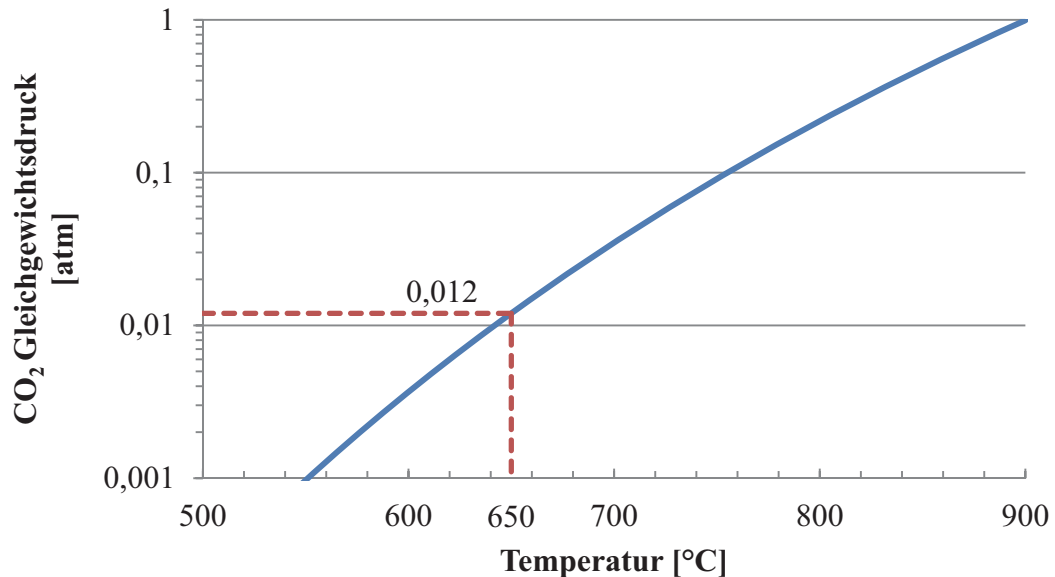


Abbildung 2-8 : Chemisches Gleichgewicht für das System CaO , CO_2 , $CaCO_3$ bei atmosphärischem Druck

Die CO_2 -Abscheideeffizienz des Karbonators $X_{carb.}$ lässt sich aus der in den Karbonator eingeleiteten CO_2 -Konzentration im Rauchgas $C_{CO_2,in}$ und der CO_2 -Gleichgewichtskonzentration $C_{CO_2,eq}$ entsprechend Gleichung (2.11) berechnen.

$$X_{carb.} = 1 - \frac{C_{CO_2,eq}}{C_{CO_2,in}} \quad (2.11)$$

Leitet man ein Kraftwerksrauchgas mit 15 % Vol. CO_2 in dem Karbonator ein, so ergibt sich bei 650 °C eine maximale CO_2 -Abscheidung von 92 %.

Das Material aus dem Karbonator, das dem Kalzinator zugeführt wird, hat eine Temperatur von ca. 650 °C. Da die Reaktion in Kalzinator endotherm ist, muss dem Kalzinator Wärme zugeführt werden. Um eine möglichst vollständige CO_2 -Freisetzung zu gewährleisten, wird die Reaktortemperatur auf über 900 °C erhöht, da der Gleichgewichtspartialdruck hier bei

Atmosphärendruck liegt (siehe Abbildung 2-8). Die Abgase aus dem Kalzinator bestehen zum Großteil aus CO_2 und Wasser. Nach einer Aufbereitung kann das CO_2 komprimiert und eingelagert werden.

Da natürlicher Kalkstein aufgrund seiner vergleichsweise geringen Härte einem starken Abrieb unterlegen ist und sich der Kalkstein mit zunehmender Einsatzzeit chemisch deaktiviert, muss kontinuierlich Make-up in Form von frischem CaCO_3 in den Karbonator eingeleitet werden. Die CO_2 -Absorptionsfähigkeit von CaO zu CaCO_3 nimmt mit steigender Zahl von abwechselnden Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen ab, um nach einiger Zeit in eine stabile Sättigung überzugehen. Diese Deaktivierung resultiert aus der Versinterung der Porenstrukturen bei erhöhten Temperaturen, wodurch die reaktionsfähige Oberfläche verkleinert wird [49]. In Laborversuchen wurde nach sehr vielen Karbonisierungs- und Kalzinierungszyklen eine Restaktivität des CaO von ca. 15 bis 20 % festgestellt (siehe Abbildung 2-9).

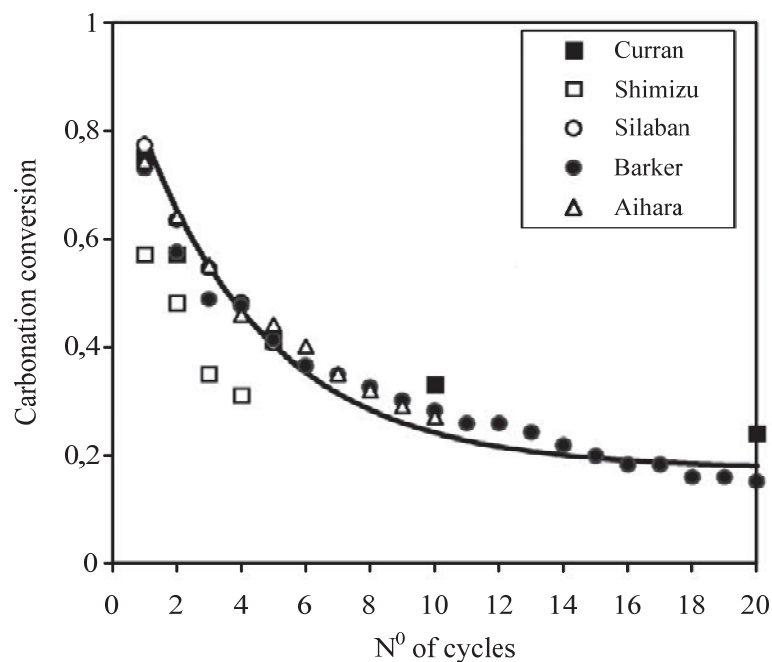


Abbildung 2-9 : Verminderung der Reaktivität über der Zyklenzahl von Kalksteinen [50]

Die durchschnittliche CO_2 -Einbindefähigkeit von CaO wird von der Make-up-Zugabe beeinflusst. Um einen kontinuierlichen Carbonate Looping Prozess mit hoher Konversionsrate zu realisieren, ist es erforderlich, kontinuierlich Make-up zuzuführen. Der Anteil von aktivem

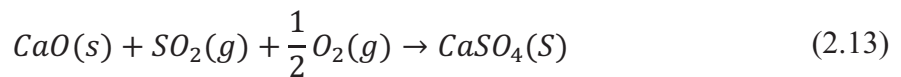
CaO wird in Gleichung (2.12) beschrieben, welche auf experimentellen Untersuchungen von Abanades basiert[51].

$$X_{ave} = \frac{f_m \cdot (1 - f_w) \cdot F_0}{F_0 + F_R \cdot (1 - f_m)} + f_w \quad (2.12)$$

Der zwischen den Reaktoren ausgetauschte Sorbensstrom wird als F_R bezeichnet, F_0 stellt den Make-up-Strom dar. Für natürlichen Kalkstein betragen die materialabhängigen Konstanten $f_m = 0,77$ und $f_w = 0,17$ [52].

X_{ave} beschreibt die mittlere molare Konversionsrate von CaO, das CO₂ einbinden kann. Dieser Wert beeinflusst unmittelbar die zwischen den beiden Reaktoren zirkulierenden Massenströme. Durch eine Erhöhung des Make-up-Stromes reduzieren sich die notwendigen Massenströme bei konstantem X_{ave} . Entsprechend bewirkt eine Reduzierung des Make-up-Stromes eine Erhöhung der erforderlichen Massenströme.

Bei der Verbrennung von Kohle im Kalzinator entsteht Schwefeldioxid (SO₂). SO₂ reagiert mit CaO und CaCO₃ zu Calciumsulfat (CaSO₄), was eine Verringerung der maximalen Karbonisierungsrate bewirkt. Folgende Reaktionen finden statt:



Durch eine weiterführende Reaktion von CaSO₄ mit Wasser entsteht Gips, der sich unter anderem in den Poren der CaO-Partikel sammelt. Auf diese Weise werden die aktive Oberfläche und damit die Reaktionsfähigkeit der CaO reduziert [53].

Im Temperaturbereich von 650 bis 900 °C sind die Reaktionen irreversibel, weshalb sich immer mehr CaSO₄ im System akkumuliert und weniger CO₂ eingebunden werden kann [54]. Daher muss der Gips aus dem System ausgeschleust und durch frisches Make-up ersetzt werden.

Der CO₂-Gehalt im Abgas am Kalzinatoraustritt setzt sich zusammen aus

- dem im Karbonator vom Rauchgas absorbierten und im Kalzinator freigesetzten CO₂,
- dem im Kalzinator bei der Kohleverbrennung entstehenden CO₂,

- dem bei der Erstkalkzinierung freigesetzten CO₂ aus dem Make-up.

Das Verhältnis zwischen sämtlichen austretenden CO₂-Massenströmen und den eingebrachten CO₂-Massenströmen beschreibt die CO₂-Gesamtabscheiderate $X_{CO_2,total}$.

$$X_{CO_2,total} = \frac{\dot{m}_{CO_2,Calc,out} + \dot{m}_{CO_2,FS,out}}{\dot{m}_{CO_2,Carb,in} + \dot{m}_{CO_2,Br} + \dot{m}_{CO_2,MU}} \quad (2.15)$$

2.2.1 Direkt beheizter Carbonate Looping Prozess

Beim direkt beheizten Carbonate Looping Prozess wird die Wärme direkt in dem Kalzinator durch die Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff bereitgestellt, da bei einer Verbrennung mit Luft dem Kalzinatorabgas Stickstoff beigemischt würde. Der reine Sauerstoff wird von einer Luftzerlegungsanlage bereitgestellt, die mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist. Die prinzipielle Funktionsweise des direkt beheizten Carbonate Looping Prozesses zur CO₂-Abtrennung zeigt Abbildung 2-10.

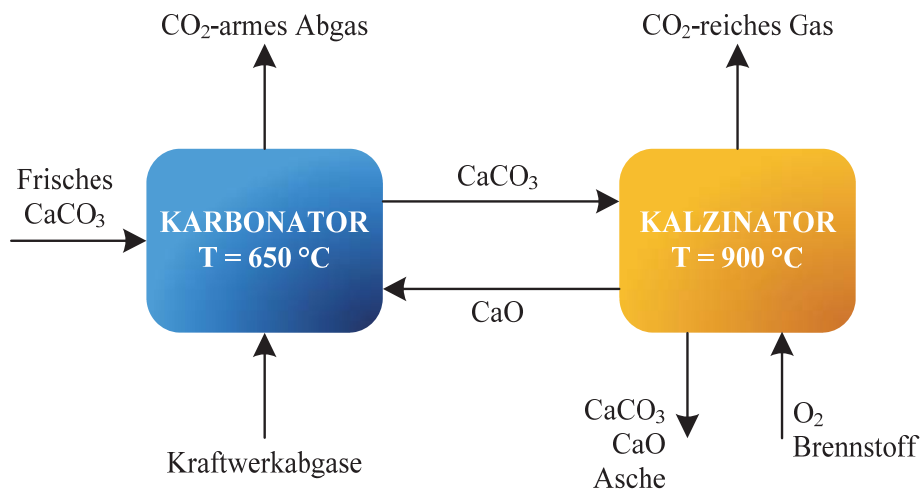


Abbildung 2-10 : Direkt beheizter Carbonate Looping

Der Wirkungsgrad eines Kraftwerkes mit CO₂-Abscheidung durch den Carbonate Looping Prozess wurde in mehreren Veröffentlichungen behandelt. Abanades et al. [51] berechnen für ein Kraftwerk mit 100 MW thermischer Leistung und einem Referenzwirkungsgrad von 46 % einen Nettowirkungsgrad von 38,8 % (inklusive CO₂-Kompression), während Ströhle et al.

[55] bei einer Anlage von ähnlicher Größe mit einem Referenzwirkungsgrad von 45 % einen Nettowirkungsgrad von 41 bis 42 % (ohne CO₂-Kompression) ermitteln. Romeo et al. [56] geben CO₂-Vermeidungskosten von 14,5 €/t_{CO2} im Falle der Nachrüstung eines bestehenden Kohlekraftwerkes mit einer elektrischen Leistung von 300 MW an.

Es gibt derzeit mehrere gas- oder kohlegefeuerte Versuchsanlagen, an welchen Untersuchungen zum Carbonate Looping Verfahren durchgeführt werden.

Am Institut Consejo Superior de Investigaciones Cientificas (CSIC) in Spanien wurde eine 30 kW_{th} Versuchsanlage mit zwei miteinander verbundenen CFB-Reaktoren im Dauerbetrieb betrieben [57]. Bei diesem Versuchsaufbau wurde synthetisches Rauchgas mit 20 Vol. % CO₂ in den Karbonator eingeleitet und eine durchschnittliche CO₂-Abscheiderate von 85 % erzielt.

An einer diskontinuierlich betriebenen Versuchsanlage im 75 kW_{th}-Maßstab am CANMET Energy Institute in Ottawa, Kanada, wurden Versuche mit unterschiedlichen Einstellungen der Betriebsparameter durchgeführt. Auch diese Anlage besteht aus zwei miteinander verbundenen CFB-Reaktoren, wobei CO₂-Abscheideraten von über 90 % erreicht wurden [58].

Am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) an der Universität Stuttgart wurde eine 10 kW_{th}-Versuchsanlage kontinuierlich betrieben. Diese Versuchsanlage besteht aus einer stationären Wirbelschicht und einer zirkulierenden Wirbelschicht. Beide Wirbelschichtreaktoren können sowohl als Kalzinator als auch als Karbonator verwendet werden. Für die Karbonisierung wurde synthetisches Rauchgas mit 15 Vol. % CO₂ verwendet, von dem mehr als 90 % abgeschieden werden konnten [59].

In einer weiteren Versuchsanlage an der Universität Stuttgart mit einer Leistung von 200 kW_{th}, bestehend aus zwei zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, wurde aus synthetischem Rauchgas mit 14 Vol. % CO₂ und 8 Vol. % Wasserdampf mehr als 90 % des CO₂ abgetrennt. Dabei hatte der Wasserdampf einen positiven Einfluss auf die CO₂-Einbindung [60].

Eine weitere Versuchsanlage zur CO₂-Einbindung wird von der Fa. Hunosa in La Pereda, Spanien, betrieben. Die thermische Leistung der Anlage, welche ebenfalls auf zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren besteht, beträgt 1,7 MW_{th}. Die Pilotanlage ist mit einem bestehenden 50 MW_e Wirbelschicht-Kraftwerk verbunden, wobei ein Teil des Abgases aus dem Kraftwerk in die Pilotanlage eingeleitet und für die Untersuchung verwendet wird. Es werden CO₂-Abscheideraten zwischen 70 und 90 % erreicht [61].

Eine 1 MW_{th}-Versuchsanlage für das Carbonate Looping Verfahren wurde an der Technischen Universität Darmstadt installiert, an der sowohl Carbonate als auch Chemical Looping Untersuchungen durchgeführt werden können. Die Anlage wurde im Jahr 2011 erfolgreich in Betrieb genommen und wird seitdem für Versuchskampagnen genutzt. Abbildung 2-11 stellt den Aufbau der Versuchsanlage dar [62].

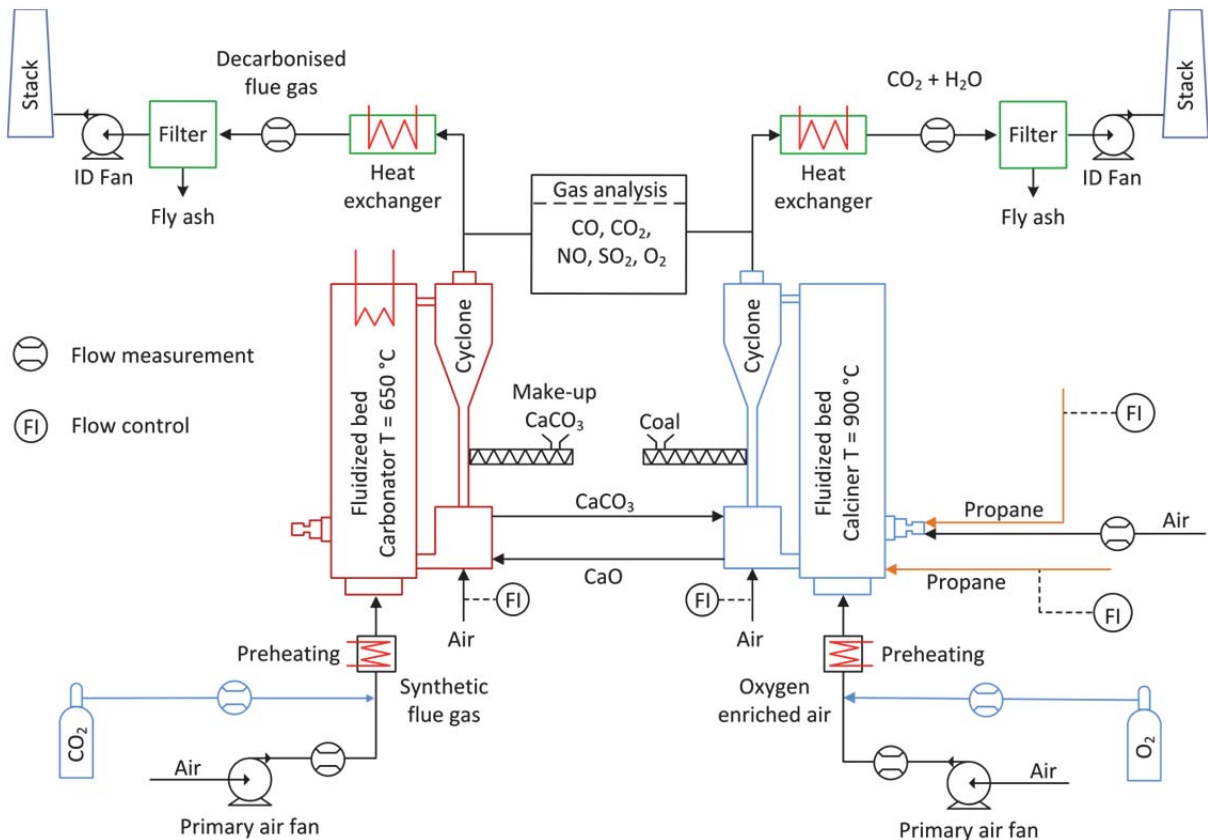


Abbildung 2-11 : Aufbau der 1 MW_{th}-Versuchsanlage [62]

Mithilfe von zwei miteinander verbundenen zirkulierenden Wirbelschicht-Reaktoren wurden kontinuierliche Carbonate Looping Versuche zur CO₂-Abscheidung im 1 MW_{th}-Maßstab durchgeführt [63]. Bisher wurde die Anlage bei verschiedenen Versuchskampagnen ca. 1.500 Stunden betrieben, davon mehr als 400 Stunden mit CO₂-Abscheidung. Bei den Tests konnte ein Gesamtabscheidegrad von bis zu 95 % des Kohlendioxids aus dem Rauchgas erreicht werden, wobei die Kohlemitverbrennung im Kalzinator berücksichtigt wurde [64].

2.2.2 Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess

Beim direkt beheizten Carbonate Looping Prozess wird im Kalzinator Kohle mit reinem O_2 verbrannt. Diese Kohleverbrennung bringt eine Reihe von Nachteilen mit sich, wie etwa den hohen Energieaufwand der Luftzerlegungsanlage, die Reaktion des Sorbens mit verschiedenen Kohlebestandteilen sowie den Ascheeintrag in das System. Der indirekt beheizte Carbonate Looping Prozess stellt eine Weiterentwicklung zur verfahrenstechnischen und energetischen Optimierung des direkt beheizten Prozesses dar. Im Gegensatz zum direkt beheizten Carbonate Looping Prozess wird die Kohle in einer externen Brennkammer verbrannt, sodass auf eine Luftzerlegung verzichtet werden kann. Die prinzipielle Funktionsweise des indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses zur CO_2 -Abtrennung zeigt Abbildung 2-12.

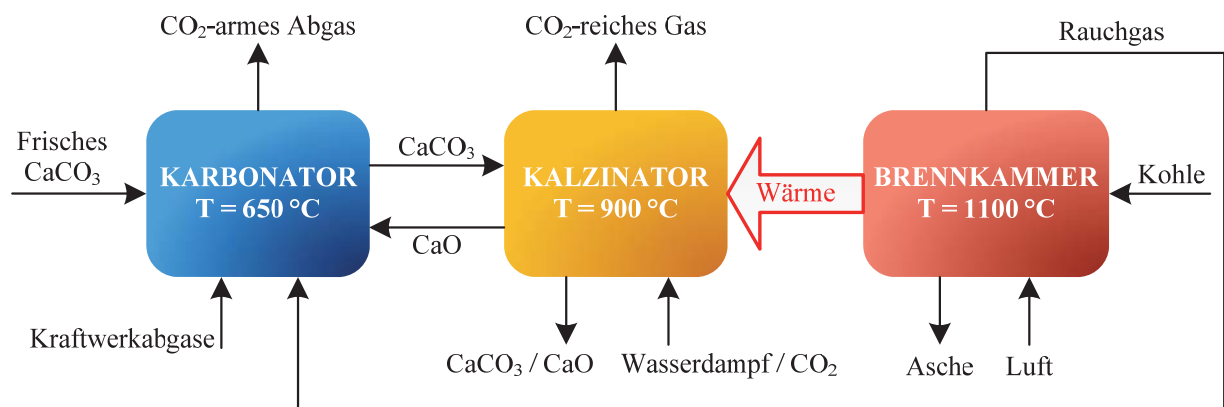


Abbildung 2-12 : Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess

Eine konstruktive Lösung zur indirekten Beheizung des Carbonate Looping Prozesses ist in Abbildung 2-13 aufgezeigt. Die dargestellte Variante [65] basiert auf einer Kohleverbrennung mit einer zirkulierenden Wirbelschicht (combustor) bei Temperaturen von ca. 1.000 °C . Die während der Verbrennung freigesetzte Wärme wird mittels metallischer Wände in den Kalzinator (calciner) übertragen, dessen Temperatur bei 850 °C liegt. Im mit Wasserdampf fluidisierten Kalzinator erfolgt die Freisetzung des im Karbonator (carbonator) in den Feststoff eingebundenen CO_2 . Für die Freisetzung des eingebundenen CO_2 müssen ca. 48 % der durch die Verbrennung eingebrachten Energie durch die metallischen Wände übertragen

werden. Aus diesem Grund sieht das Konzept großflächige Metallwände für die Wärmeübertragung von der Brennkammer zum Kalzinator vor. Für eine möglichst effiziente Wärmeübertragung zwischen den Reaktoren sind konstruktive Maßnahmen, wie etwa eine Verschachtelung der Metallwände, vorgesehen. Des Weiteren sind spezielle metallische Materialien erforderlich, die bisher in der Praxis noch keine Anwendung gefunden haben. Aus diesem Grund müssen die Möglichkeiten dieser Ausführung weiter entwickelt und auf Vorteile gegenüber anderer Varianten untersucht werden.

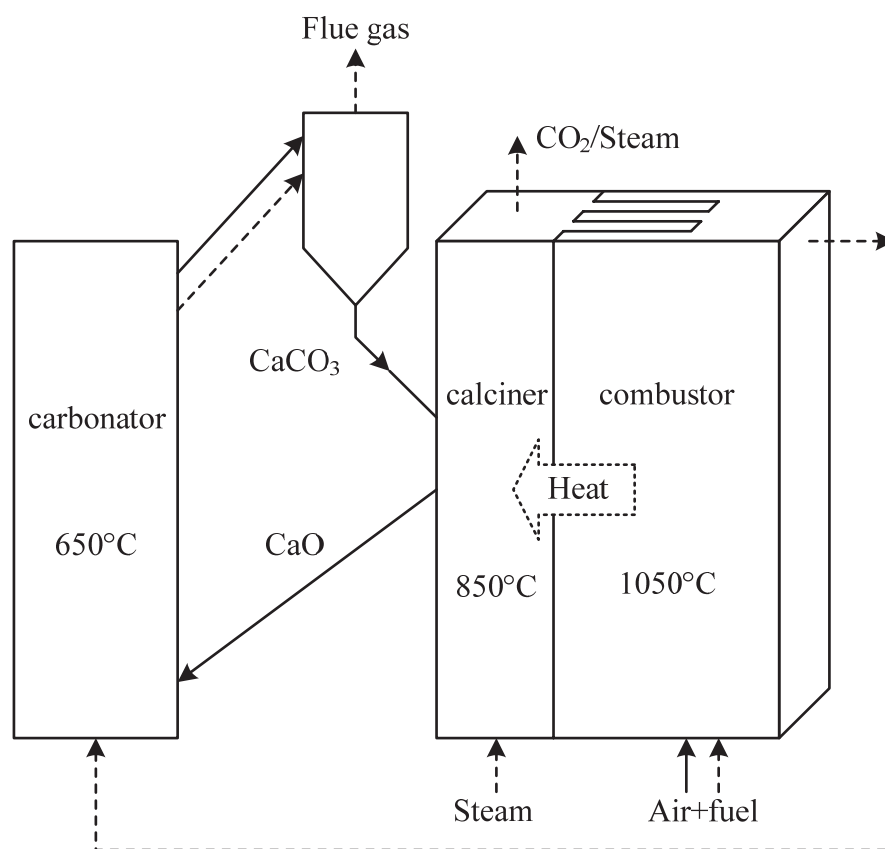


Abbildung 2-13 : Direkte Wärmeübertragung durch Metallwände [65]

In Abbildung 2-14 ist eine weitere Möglichkeit des indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses dargestellt. Diese Variante ist im Vergleich zu der vorhergehenden nahezu identisch aufgebaut mit Annahme von zwei Variationen: Zum einen wird ein Wärmeträgerfeststoff (heat carrier) zur Wärmeübertragung verwendet und zum anderen findet die Kalzinierung bei sehr geringen Drücken von 0,4 atm statt, um eine niedrige

Kalzinierungstemperatur zu erreichen. Die Kalzinierung des CaO findet im direkten Kontakt mit dem heißen Wärmeträger aus der Brennkammer (combustor) statt. Um den Wärmeträger vom CO₂-Träger kontinuierlich trennen zu können, muss der Unterschied der Partikeldichten zwischen beiden Feststoffen ausreichend groß sein. Der gleiche Mechanismus wird auch genutzt, um die Asche vom CO₂-Träger des Karbonators zu trennen. Diese Ausführung wurde bisher noch nicht in einem für die Anwendung erforderlichen Maßstab getestet.

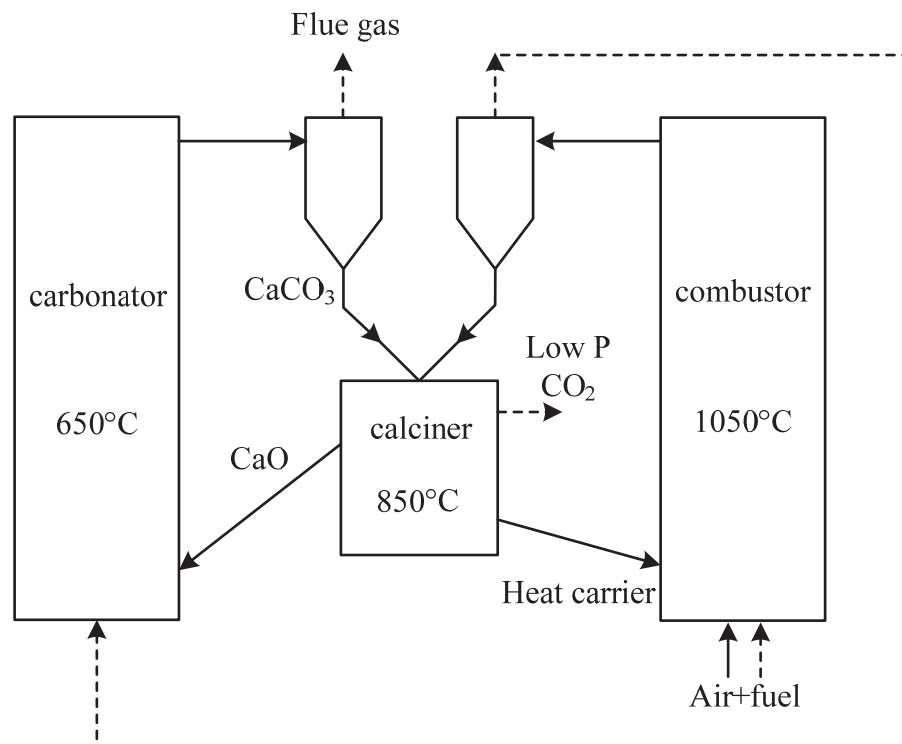


Abbildung 2-14 : Indirekter Wärmeübertragung durch einen Feststoff Wärmeträger [65]

Abbildung 2-15 zeigt eine von der TU Braunschweig vorgeschlagene Variante des indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses zur Integration in ein Kohlekraftwerk [66]. Die Rauchgasreinigung besteht einerseits aus einer Entstaubung, einer Entschwefelung und einer Entstickung. Zusätzlich wird der Carbonate Looping Prozess zur Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgas integriert. Das Rauchgas wird nach dem Filter in den Karbonator geleitet und das CO₂ mithilfe von CaO eingebunden. Das dabei entstehende CaCO₃ wird danach dem Kalzinator, der wiederum in den Kessel des Kraftwerkes integriert ist, zugeführt. Ein Teil des im Kalzinator freigesetzten CO₂ wird dabei als Transportmittel für den Feststofftransport vom

Karbonator zum Kalzinator verwendet. Das fast reine CO_2 am Austritt kann weiterhin zur Vorwärmung von Luft oder des Wasser-Dampf-Kreislaufes genutzt werden. Die beschriebene Variante ist nur unter erheblichen Änderungen eines bestehenden Kraftwerkes umsetzbar und daher vorzugsweise als Option für Kraftwerksneubauten anzusehen.

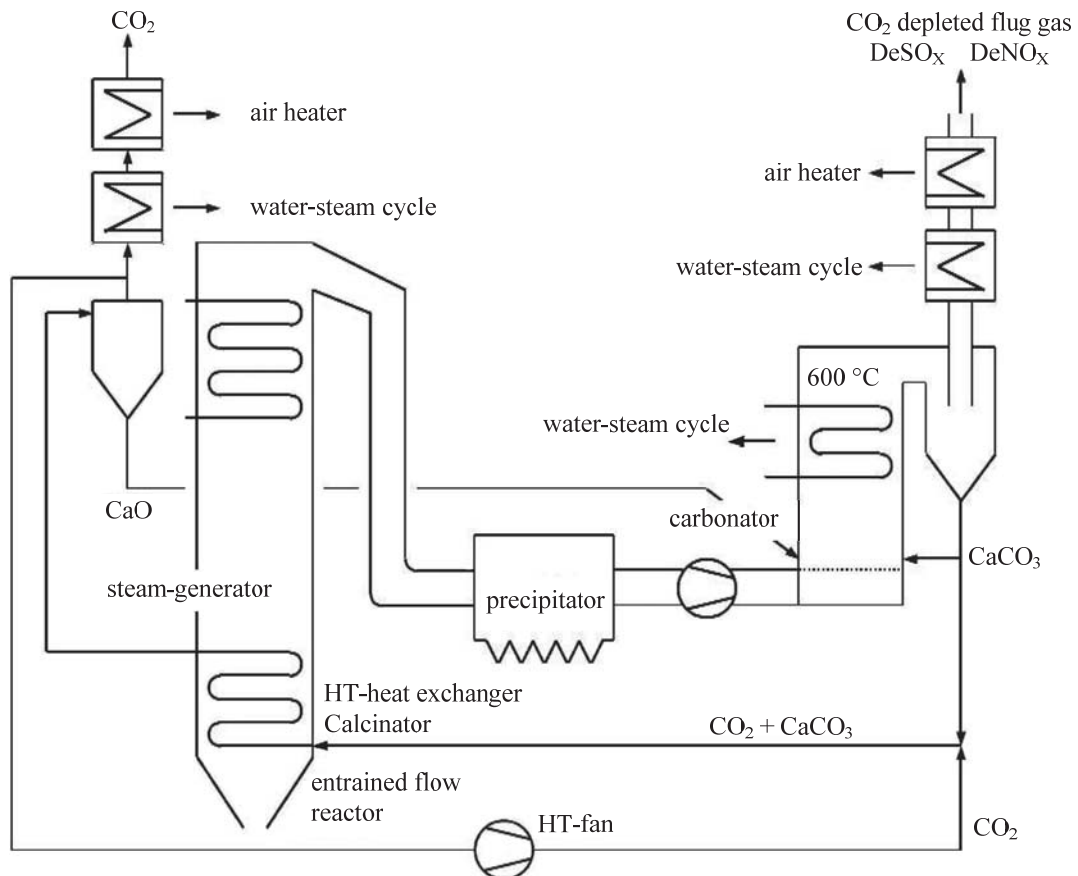


Abbildung 2-15 : Vereinfachtes Schema eines Kraftwerkes mit Carbonate Looping Prozess

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau des indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses nach Epple [67] ist in Abbildung 2-16 dargestellt. Der dargestellte Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass die Wärmeübertragung zwischen Brennkammer und Kalzinator mithilfe von Wärmerohren (heat pipes) realisiert wird. Die Brennkammer wird hierbei als zirkulierende Wirbelschicht ausgeführt. Während der Wirbelschichtverbrennung wird Sand zugeführt, der aufgeheizt und mit dem Rauchgas ausgetragen wird. In einem Zyklon wird der Sand vom Rauchgas abgeschieden und in einen Fließbettkühler geführt, wo die Wärme durch Wärmerohre an den Kalzinator übertragen wird.

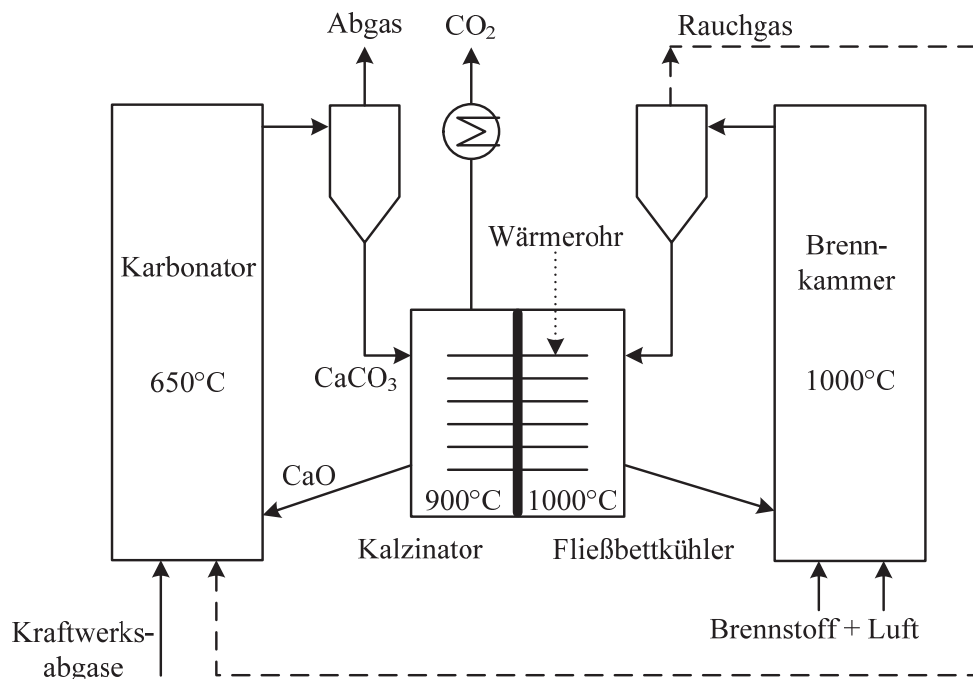


Abbildung 2-16 : Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess mit Fließbettkühler [67]

In Abbildung 2-17 ist schematisch der Prozess mit einer thermischen Kopplung von Brennkammer und Kalzinator durch Wärmerohre dargestellt. Bei diesem Verfahren kommen drei unterschiedliche Reaktoren zur Anwendung, welche im Folgenden näher erläutert werden.

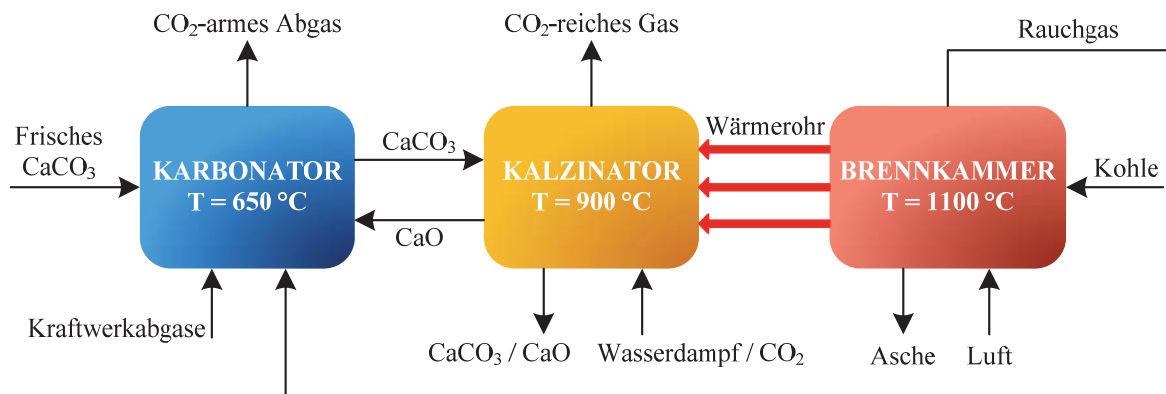


Abbildung 2-17 : Indirekt beheizter Carbonate Looping Prozess mit Wärmerohr

Die Brennkammer wird als Wirbelschichtfeuerung mit Sand als Bettmaterial ausgeführt, welches durch die Verbrennung auf ca. 1.000 °C aufgeheizt wird. Der Sand überträgt die Wärme auf Wärmerohre, die horizontal zwischen Kalzinator und Brennkammer angeordnet sind. Der Kalzinator wird somit ohne den Eintrag von Schwefeldioxid und Asche aufgeheizt, sodass weniger frisches Make-up zugesetzt werden muss.

Die Fluidisierung des Kalzinators erfolgt entweder mit CO₂ oder mit Wasserdampf, was einen Einfluss auf die Kalzinierungsreaktion hat. Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, hängt die Kalzinierung des CaCO₃ von der Temperatur und dem CO₂-Partialdruck ab. Bei der Nutzung von CO₂ als Fluidisierungsmittel wird der CO₂-Partialdruck im Kalzinator erhöht, daher muss in diesem Fall die Kalzinierungstemperatur gesteigert werden [46]. Das Rauchgas des Kalzinators besteht aus fast reinem CO₂. Bei der Nutzung von Wasserdampf als Fluidisierungsmittel wird der CO₂-Partialdruck gesenkt, somit kann in diesem Fall die Temperatur des Kalzinators reduziert werden. Der zugeführte Wasserdampf kann mittels Kondensation aus dem Rauchgas abgeschieden werden. Beide Varianten bergen den Vorteil, dass das CO₂ ohne weitere Aufbereitung nach vorangegangener Verdichtung gelagert oder stofflich genutzt werden kann.

Beim indirekt beheizten Carbonate Looping Prozess werden eine zirkulierende Wirbelschicht (Karbonator) und eine blasenbildende Wirbelschicht (Kalzinator) gekoppelt. Vorteile einer blasenbildenden Wirbelschicht sind eine längere Verweilzeit, geringerer Verschleiß der Reaktorwände und ein reduzierter Abrieb der bei der Kalzinierung entstehenden CaO-Partikel. Das in der Brennkammer entstehende CO₂ wird in den Karbonator eingebracht und dort ebenfalls abgeschieden.

Weiterhin kann die CO₂-Abscheidung mit Carbonate Looping in den klassischen Clausius-Rankine-Prozess integriert werden. Die Wärme der Feststoff- und Rauchgasströme des CARINA-Prozesses kann zu einem großen Teil zur Dampf- und Stromerzeugung genutzt werden, wodurch der Energiebedarf für die CO₂-Abscheidung minimiert werden kann. Der indirekt beheizte Carbonate Looping Prozess kann an bestehenden Kraftwerksanlagen nachgerüstet werden und führt zu einem Wirkungsgradverlust von ca. 1,5 bis 2 Prozentpunkten ohne CO₂-Kompression. Im Vergleich dazu führt der direkt beheizte Carbonate Looping Prozess zu einem Wirkungsgradverlust von ca. 3 Prozentpunkten ohne CO₂-Kompression [12, 68].

2.3 Wärmerohre

Als Wärmerohre bezeichnet man geschlossene Rohre, welche mit einem Arbeitsfluid gefüllt sind, und die sich durch eine hohe Leistungsdichte auch bei geringen Temperaturdifferenzen auszeichnen. Aus diesem Grund werden Wärmerohre in vielfältigen Bereichen eingesetzt, etwa zur Kühlung von Computerprozessoren oder in der Raumfahrt. Ein Beispiel aus der Verfahrenstechnik ist die Anwendung des Wärmerohres bei der Vergasung von Biomasse [69]. Ein weiterer aktueller Forschungsschwerpunkt ist die Kühlung von Atomreaktoren mittels Wärmerohren [70].

Um Wärmerohre im Hochtemperaturbereich einsetzen zu können, sind diese aus keramischen Werkstoffen oder Hochtemperaturstahl zu fertigen. Durch die Verwendung von Abwärme von Kraftwerks- und Industrieprozessen auf einem hohen Temperaturniveau wird die Effizienz dieser Prozesse wesentlich erhöht, der Brennstoffverbrauch und die Emissionen können reduziert werden. Insbesondere bei thermischen Verfahren, in welchen alternative Brennstoffe wie Biomasse oder Abfälle zum Einsatz kommen, oder in Prozessen zur Synthesegaserzeugung werden erhöhte Anforderungen an die chemische Beständigkeit der Werkstoffe gestellt.

2.3.1 Funktionsweise des Wärmerohres

Abbildung 2-18 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Wärmerohres. Die Innenseite des Wärmerohres ist mit einer Kapillarstruktur versehen. Entlang der Achse eines Wärmerohres werden drei Zonen entsprechend ihrer Funktion definiert: Im Verdampfer wird das Arbeitsfluid durch die Aufnahme von Wärme verdampft. Aufgrund eines minimalen Temperatur- und Druckgefälles strömt der Dampf durch den Dampfraum in der adiabaten Transportzone zum Kondensator, wo der Dampf durch Wärmeabgabe wieder verflüssigt wird. Durch die Kapillaren an der Wärmerohrwand wird das Kondensat zurück zum Verdampfer transportiert.

Die Wärmerohre arbeiten im Normalbetrieb über die gesamte Länge annähernd isotherm. Die Temperaturdifferenz zwischen beiden Enden eines Wärmerohres liegt bei ca. 1 bis 10 Kelvin, was einem sehr geringen Wärmewiderstand entspricht.

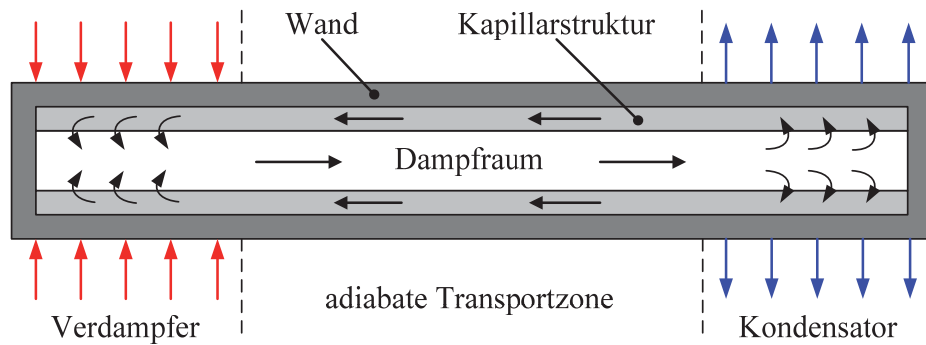


Abbildung 2-18 : Prinzipieller Aufbau eines Wärmerohres [71]

Die Kapillarstruktur innerhalb des Wärmerohres dient zur Rückführung des kondensierten Arbeitsmediums in die Verdampfungszone und zur Verteilung des flüssigen Arbeitsmittels über den gesamten Umfang. Durch die Kapillarkräfte kann die flüssige Phase in Grenzen auch gegen die Schwerkraft transportiert werden.

2.3.2 Arbeitsfluid und Wärmerohrmaterial

Das Arbeitsfluid spielt eine entscheidende Rolle bei der Auslegung von Wärmerohren. Je nach Arbeitsfluid können Wärmerohre in unterschiedlichen Temperaturbereichen angewendet werden, vergleiche Abbildung 2-19.

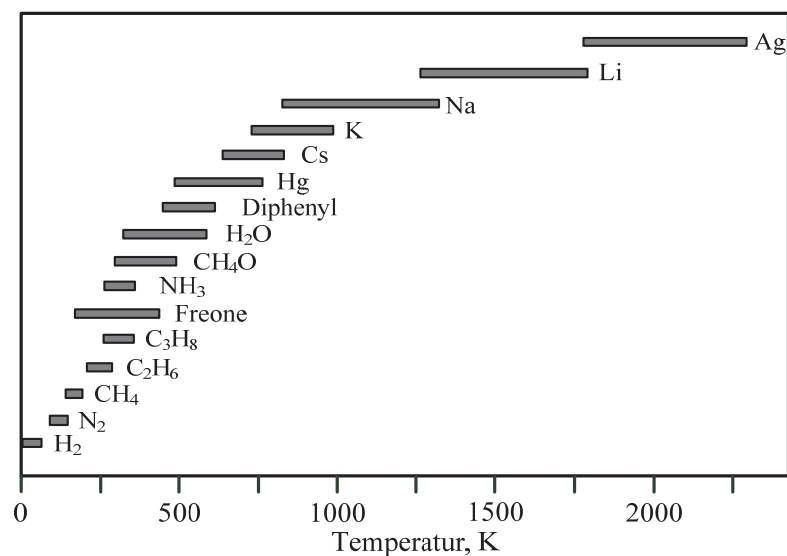


Abbildung 2-19 : Arbeitsfluide für verschiedene Temperaturbereiche [72]

Für den Hochtemperaturbereich kommen Flüssigmetalle wie Kalium, Natrium, Lithium oder Silber infrage. Bei der Auswahl eines Werkstoffes für ein bestimmtes Wärmerohr ist neben einer hohen Wärmeleitfähigkeit auch auf eine gute Verträglichkeit mit dem Wärmeträger zu achten. Korrosion, Gasbildung oder schlechte Benetzung könnten ansonsten zu Betriebsstörungen führen.

2.3.3 Anordnung der Wärmerohre

Der Einbau von Wärmerohren führt zu einer Veränderung der fluiddynamischen Bedingungen in den Wirbelschichtreaktoren. Prinzipiell gibt es zwei Grundanordnungen, die in Abbildung 2-20 schematisch dargestellt sind [73].

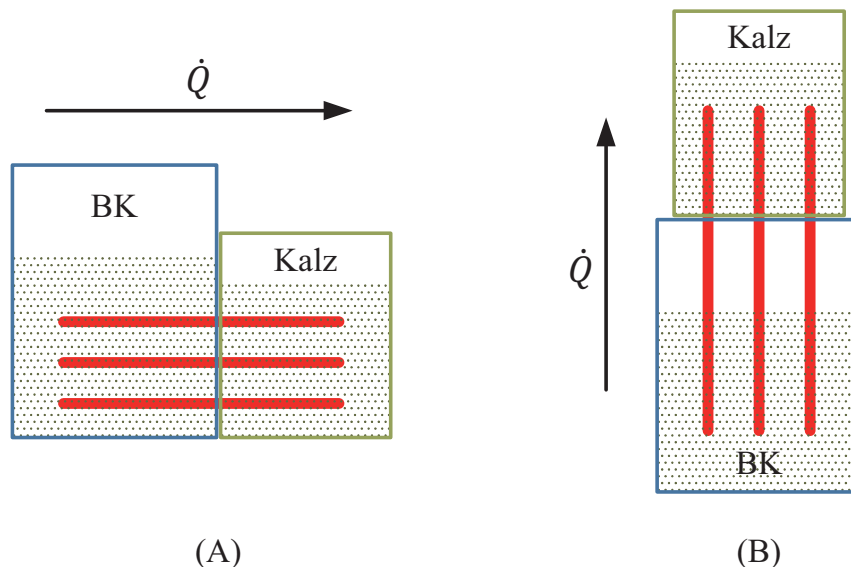


Abbildung 2-20 : Mögliche Anordnungen der Heatpipe Wärmeüberträger
(BK : Brennkammer, Kalz : Kalzinator)

Variante (A) zeigt die horizontale Anordnung der Wärmerohre mit nebeneinander stehenden Wirbelschichtreaktoren. Variante (B) zeigt die Möglichkeit der vertikalen Anordnung der Reaktoren.

In einer Wirbelschicht folgen die Partikel der senkrechten Gasströmung von unten nach oben. Da horizontal installierte Wärmerohre die vertikalen Zirkulationsbewegungen behindern, ist

die abrasive Belastung der Wärmerohre bei der Variante (A) deutlich größer als bei der Variante (B).

Der große Vorteil der Variante (A) ist die Regelbarkeit der Wärmeübertragung. Durch Änderung der Fluidisierungsgeschwindigkeit kann die Betthöhe eingestellt werden. Wärmerohre, die sich oberhalb der Betthöhe der Wirbelschicht befinden, übertragen einen geringeren Wärmestrom, da der Wärmeübergangskoeffizient ohne Partikelkonvektion, also allein durch Strahlung und Gaskonvektion, viel geringer ist. Variante (B) hat eine höhere Übertragungsleistung, da die Schwerkraft den Rückfluss des Kondensats im Wärmerohr unterstützt. Teil eines Wirbelschichtreaktors ist das sogenannte „Freeboard“; dies ist ein oberhalb der dichten Zone angeordneter Freiraum, der für den Betrieb einer Wirbelschicht notwendig ist. Im Falle einer vertikalen Anordnung liegt ein Teil der Wärmerohre zwangsläufig nicht im Bett, wodurch sich der Wärmeübergang verschlechtert und die Anzahl der Wärmerohre erhöht werden muss.

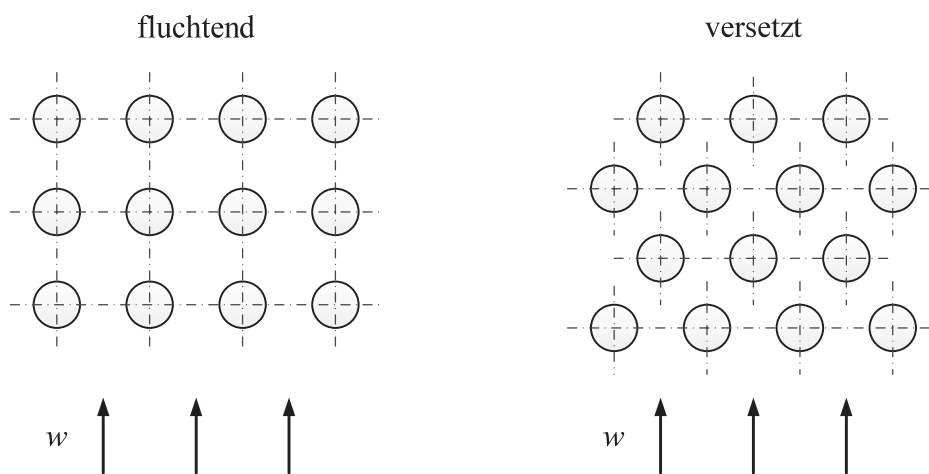


Abbildung 2-21 : Fluchtende und versetzte Rohranordnung

Bei der horizontalen Ausführung hängen Druckverlust und Wärmeübertragung nicht nur von der Zahl der Rohre und den Abmessungen der einzelnen Rohre ab, sondern auch von der Anordnung. Man unterscheidet zwischen fluchtender und versetzter Rohranordnung, siehe Abbildung 2-21. Die fluchtende Rohranordnung weist einen geringeren Druckverlust auf, während bei der versetzten Anordnung mehr Wärme übertragen wird. Zusätzlich wird durch die versetzte Anordnung eine gleichmäßigere Verteilung der Partikel erreicht.

3 Wirbelschichten

In einer Wirbelschicht werden Feststoffpartikel durch eine aufwärts gerichtete Gas- oder Flüssigkeitsströmung in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand versetzt. Die erste technische Anwendung von Wirbelschichttechnik wurde in den 1920er Jahren von Franz Winkler bei BASF für die Vergasung von Kohle eingesetzt. Für die Verbrennung fester Brennstoffe wird sie jedoch erst seit etwa 1970 verwendet [21].

Wirbelschichtreaktoren haben eine große Bedeutung für Reaktionen zwischen Feststoffen und Gasen oder Flüssigkeiten. Wirbelschicht zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- hohe Relativgeschwindigkeit zwischen Partikeln und Fluid
- häufiger Partikel/Partikel- und Partikel/Wand-Kontakt
- intensive Vermischung der Partikel

Im Vergleich zu einem Festbettreaktor hat der Wirbelschichtreaktor viele Vorteile. In der Wirbelschicht gibt es keine lokale Überhitzung („hot spots“) und „Totzonen“. Das feste Material kann dem Reaktor sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich zugeführt werden. Aufgrund der Durchmischung im Wirbelschichtreaktor ist weiterhin ein intensiver Wärme- und Stoffaustausch möglich, sodass innerhalb einer Wirbelschicht gleichmäßige Reaktionsbedingungen eingestellt werden können. Aus diesen Gründen wird die Wirbelschichttechnik in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt, so etwa für Verbrennungs-, Trocknungs-, Misch- und Kristallisationsverfahren.

3.1 Gas-Feststoff-System nach Geldart

In Abhängigkeit von der Partikelgröße sowie der Gas- und Feststoffdichte ergeben sich unterschiedliche Betriebsverhalten der Partikel in der Wirbelschicht. Um das Verhalten besser beschreiben zu können, werden Partikel, die mittels Gas fluidisiert werden, nach Geldart in vier Gruppen entsprechend ihres Fluidisierungsverhaltens unterschieden. Abbildung 3-1 zeigt die vier Gruppen in Abhängigkeit von Partikelgröße und der Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Gas.

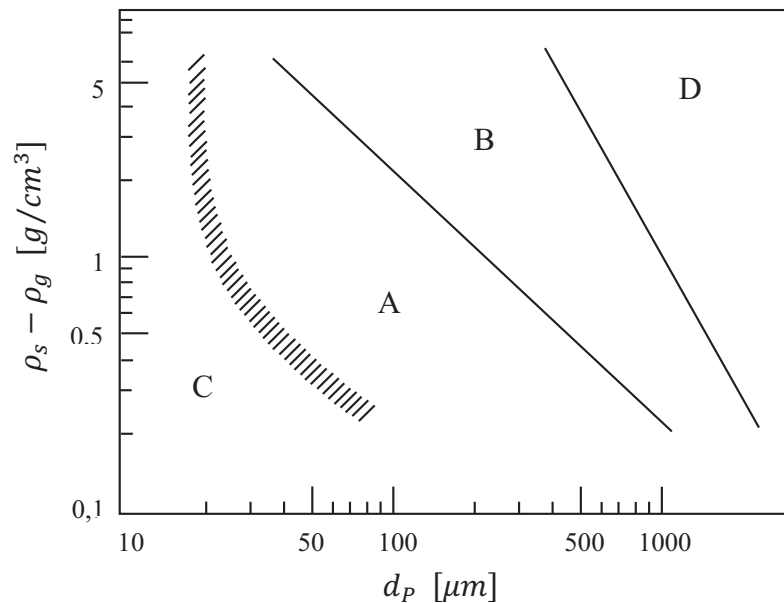


Abbildung 3-1 : Klassifizierung der Wirbelgüter nach Geldart [74]

In Gruppe A fallen Partikel, die eine kleine Korngröße (ca. $100\ \mu\text{m}$) und/oder eine niedrige Feststoffdichte ($\rho_s \leq 1,4\ \text{g/cm}^3$) besitzen. Wirbelschichten mit derartigen Feststoffen erreichen den Lockerungspunkt relativ schnell, bevor die Blasenbildung einsetzt. Wenn die Gaszufuhr plötzlich abgestellt wird, fällt das expandierte Bett langsam wieder zusammen. Alle entstehenden Gasblasen steigen schneller als das Gas zwischen den Partikeln auf, wobei der maximale Blasendurchmesser üblicherweise bei weniger als $10\ \text{cm}$ liegt. Auch wenn sich in der Wirbelschicht nur wenige Blasen befinden, wird eine hohe Zirkulation der Partikel erreicht. Daher kommt es bei Partikeln dieser Gruppe typischerweise zu einer guten Vermischung.

Gruppe B werden die meisten Materialien zugewiesen, die als „sandähnliche Feststoffe“ bezeichnet werden können. Die mittlere Partikelgröße und Dichte liegt zwischen $40\ \mu\text{m}$ und $500\ \mu\text{m}$ bzw. zwischen $1,4\ \text{g/cm}^3$ und $4\ \text{g/cm}^3$. Im Gegensatz zur Gruppe A setzt die Blasenbildung bei diesen Materialien kurz nach dem Erreichen des Lockerungspunktes ein. Die Expansion des Bettes ist geringer als bei Gruppe A und das Bett kollabiert nach einer Unterbrechung der Gaszufuhr sehr schnell. Die meisten Blasen steigen mit höherer Geschwindigkeit als der Rest der Schüttung auf. Während des Aufstiegs koaleszieren die Blasen. Die Blasen können sehr große Durchmesser erreichen und es gibt keine Begrenzung bezüglich der maximalen Blasengröße.

Alle Partikel, die sehr fein oder kohäsiv sind, gehören in Gruppe C. Die Fluidisierung von Schüttungen aus diesen Partikeln ist extrem schwierig. Bei einer Fluidisierung wird das Bett als Kolben angehoben oder es bilden sich einzelne Kanäle in der Schüttung aus („Gassenbildung“). Dieses Verhalten resultiert aus den Haftkräften zwischen den Partikeln, die merklich größer als die Kräfte sind, welche das Gas auf die Partikel übertragen können. Aufgrund der schwierigen Fluidisierbarkeit ist der Wärme- und Stofftransport hier sehr schlecht. Lediglich durch den Eintrag von Energie in Form von Rührorganen oder Vibration lässt sich eine Verbesserung der Fluidisierbarkeit erzwingen. Eine weitere Möglichkeit, um solche Partikel zu verwenden, ist die Vermischung mit gröberen Partikeln desselben Materials.

In Gruppe D fallen sehr grobe Körner mit einem großen Durchmesser und/oder einer sehr hohen Dichte. Solche Partikel sind nur mit großen Gasgeschwindigkeiten fluidisierbar. Große Blasen steigen langsamer auf als das Gas im Zwischenraum der Suspensionsphase und werden daher von unten nach oben durchströmt. Hierbei ist die Vermischung der Partikel schlecht. Der Gasaustausch zwischen der Blasen- und der Suspensionsphase verhält sich daher anders als in den Gruppen A und B.

Für Wirbelschichten werden aus den genannten Gründen fast ausschließlich Materialien der Gruppen A und B verwendet.

3.2 Erscheinungsformen von Wirbelschichten

Im Ruhezustand wird das Bett als Feststoffschüttung bezeichnet. Um Feststoffpartikel aus der Schüttung aufwirbeln zu können, ist das Überschreiten eines minimalen Fluidvolumenstromes erforderlich. Die zugehörige Leerrohrgeschwindigkeit wird als Lockerungsgeschwindigkeit bezeichnet. Bei Erreichen dieser Lockerungsgeschwindigkeit wird das Festbett durch den Fluidstrom getragen bzw. „gelockert“. Der Strömungsdruckverlust ist gleich dem um den Auftrieb verminderten Gewicht des Feststoffes, welches auf die gesamte Querschnittsfläche des Apparates bezogen wird [75].

$$\begin{aligned}\Delta p &= \frac{F_G - F_A}{A} = \frac{V_s(\rho_s - \rho_f)g}{A} = \frac{Ah(1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho_f)}{A} \\ &= h(1 - \varepsilon)(\rho_s - \rho_f)g\end{aligned}\tag{4.1}$$

Mit ε wird die Porosität bzw. das Lückenvolumen bezeichnet:

$$\varepsilon = \frac{V_{ges} - V_s}{V_{ges}} \quad (4.2)$$

V_{ges} ist hierbei das zu einer bestimmten Fluidgeschwindigkeit gehörende Volumen der Wirbelschicht.

Abbildung 3-2 zeigt verschiedene Formen der Gas-Feststoff-Wirbelschicht bzw. Fluidisierungszustände des Feststoffes.

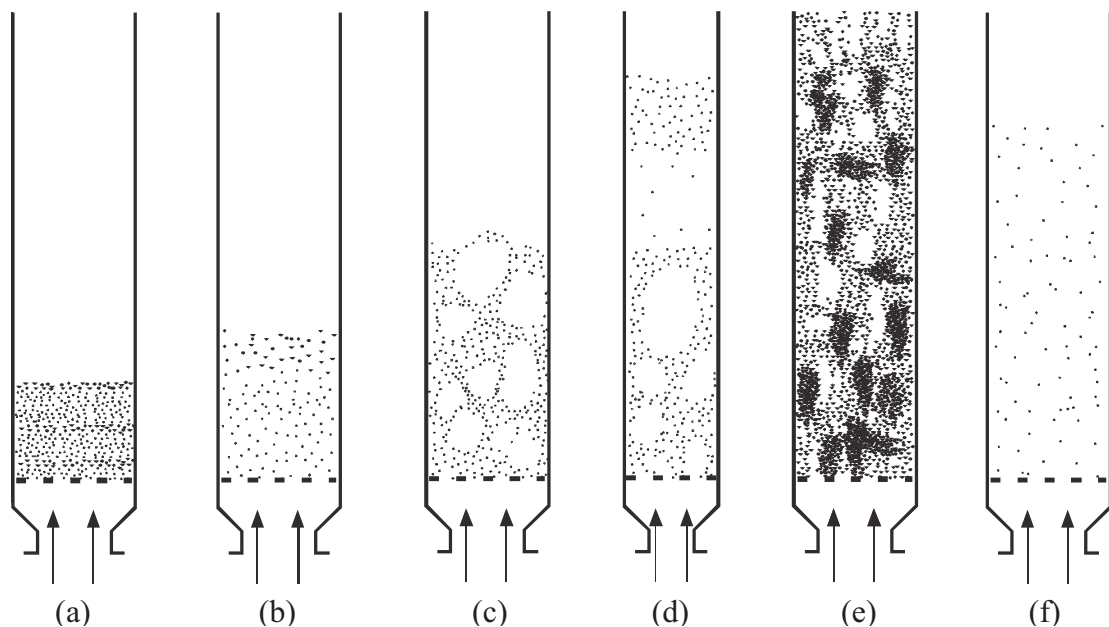


Abbildung 3-2 : Verschiedene Formen des Kontaktes zwischen Fluid und Teilchen [75]

Bei kleinem Durchfluss des Fluids liegt die Feststoffschüttung als Festbett vor (siehe Abbildung 3-2.a). Das Fluid strömt durch die Hohlräume zwischen den stationären Feststoffteilchen. Bei einer weiteren Erhöhung der Geschwindigkeiten wird schließlich ein Zustand erreicht, in dem der Druckabfall über die Schüttung, also die auf das Bett übertragene Kraft, im Gleichgewicht mit der Gewichtskraft des Festbettes steht (siehe Abbildung 3-2.b). Diesen Punkt nennt man Lockerungspunkt bzw. dieser Fluidisierungszustand wird als Fließbett bezeichnet. Wird die Fluidisierungsgeschwindigkeit über die Lockerungsgeschwindigkeit gesteigert, bilden sich ab einer gewissen Gasbelastung nahezu

feststofffreie Gasblasen aus (siehe Abbildung 3-2.c). Diese Erscheinungsform wird als blasenbildende Wirbelschicht bezeichnet. Bei zunehmender Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids kommt es zu einer weiteren Expansion der Schüttung. Die Gasblasengröße nimmt mit zunehmender Steighöhe deutlich zu. Die Blasen können bei kleinen Apparatedurchmessern derart anwachsen, dass sie den gesamten Querschnitt des Apparates einnehmen. Der Feststoff wird periodisch und stoßartig durch einen Gaskolben angehoben und fällt wieder zurück (siehe Abbildung 3-2.d). Dieser Zustand der Fluidisierung wird als stoßende Wirbelschicht bezeichnet und tritt auf, wenn der Durchmesser der Wirbelschicht sehr klein gegenüber der Höhe ist.

Übersteigt die Fluidgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit der Feststoffteilchen, wird ein Teil der Partikel aus dem Reaktor ausgetragen. Die obere Grenze des Bettes verschwindet und die Feststoffkonzentration nimmt mit steigender Höhe kontinuierlich ab. Dieser Zustand wird als turbulente Wirbelschicht bezeichnet (siehe Abbildung 3-2.e). Mit einem noch höheren Durchfluss werden alle Partikel in der Apparatur aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten vom Gas mitgerissen und aus der Apparatur ausgetragen. Dies wird pneumatischer Transport genannt (siehe Abbildung 3-2.f). Zur Aufrechterhaltung eines stationären Betriebes wird bei den beiden zuletzt beschriebenen Formen von Wirbelschichten ein Teil des Feststoffes ausgetragen und muss rückgeführt werden. Dies geschieht zum Beispiel mit Zyklonabscheidern, wobei der Partikelstrom dem Reaktor am unteren Teil wieder zugeführt werden kann. Man nennt dies eine zirkulierende Wirbelschicht (siehe Kap. 3.5).

3.3 Druckverlustcharakteristik

Der Druckabfall über ein durchströmtes Partikelsystem verhält sich in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit U des Fluids wie in der Abbildung 3-3 gezeigt.

Der Druckverlust des Fluids in der Schüttschicht steigt zunächst linear mit der Leerrohrgeschwindigkeit an, wie durch die gestrichelte Linie dargestellt ist. Es erfolgt keine Ausdehnung der Schüttung, somit bleibt der Leerraumanteil $\varepsilon_{(S)}$ konstant. Mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit wird am Lockerungspunkt ein Maximum des Druckabfalls erreicht, bevor durch eine weitere Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit der Druckverlust auf einen Wert abfällt, der über den Bereich der stationären Wirbelschicht konstant bleibt. Mit Verringerung der Leerrohrgeschwindigkeit geht die Wirbelschicht in eine Feststoffschüttung

mit einem Leerraumanteil $\varepsilon_{(L)}$ über. Hier gilt, dass $\varepsilon_{(L)} > \varepsilon_{(S)}$ ist. Dieser Effekt kann durch eine Anfangsverfestigung des Feststoffes erklärt werden.

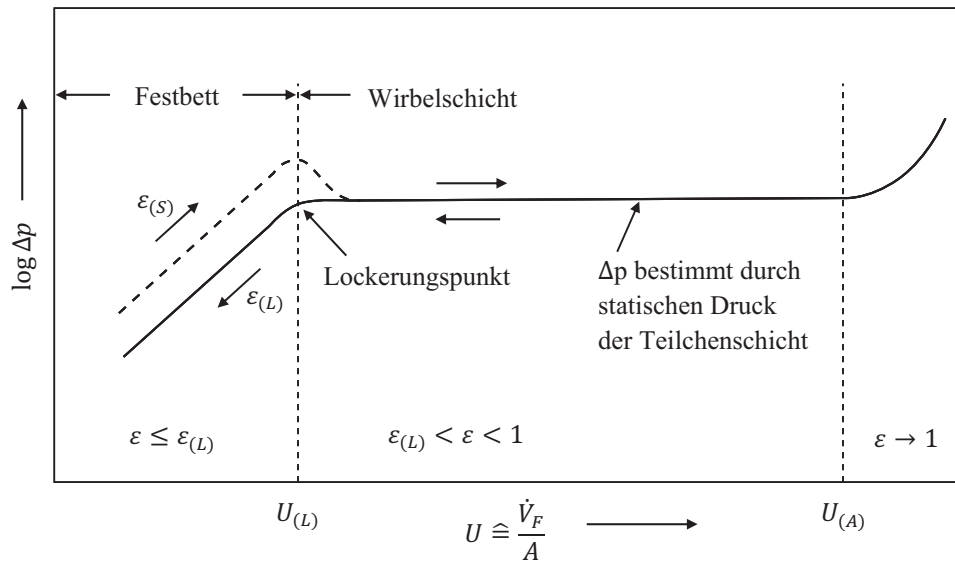


Abbildung 3-3 : Druckverlust in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit [74]

Bei Geschwindigkeiten $U > U_{(A)}$ führt die fluide Phase den Feststoff mit und trägt ihn aus dem Reaktor aus, dies wird als pneumatische Förderung bezeichnet. Wegen des mit der Beschleunigung des Feststoffes verbundenen Energieverbrauchs und der auftretenden Transportwiderständen steigt der Druckverlust weiter an.

3.4 Signifikante Kenngrößen

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung von Gas-Feststoff-Wirbelschichten ist die stationäre Partikelsinkgeschwindigkeit u_t , bei welcher sich Schwer- und Reibungskräfte am Partikel im Gleichgewicht befinden. Der allgemeine Zusammenhang zwischen der Sinkgeschwindigkeit u_t einer Kugel und ihrem Durchmesser d_p ergibt sich zu: [76]

$$u_t = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{g \cdot d_p}{c_w(Re_p)}} \quad (4.3)$$

Der Strömungswiderstandskoeffizient c_w hängt von der Reynold-Zahl des Partikels ab. Im laminaren Bereich (Stokesbereich, $Re_p < \text{ca. } 0,25$) ist c_w ergibt dieser sich zu:

$$c_w = \frac{24}{Re_p} \quad (4.4)$$

und im turbulenten Bereich (Newtonbereich, $1 \cdot 10^3 < Re_p < 2 \cdot 10^5$) zu:

$$c_w \approx 0,44 \quad (4.5)$$

Im Übergangsbereich ($0,25 < Re_p < 1 \cdot 10^3$) kann eine Kombination der Gleichungen 4.4 und 4.5 verwendet werden.

$$c_w = \frac{24}{Re_p} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (4.6)$$

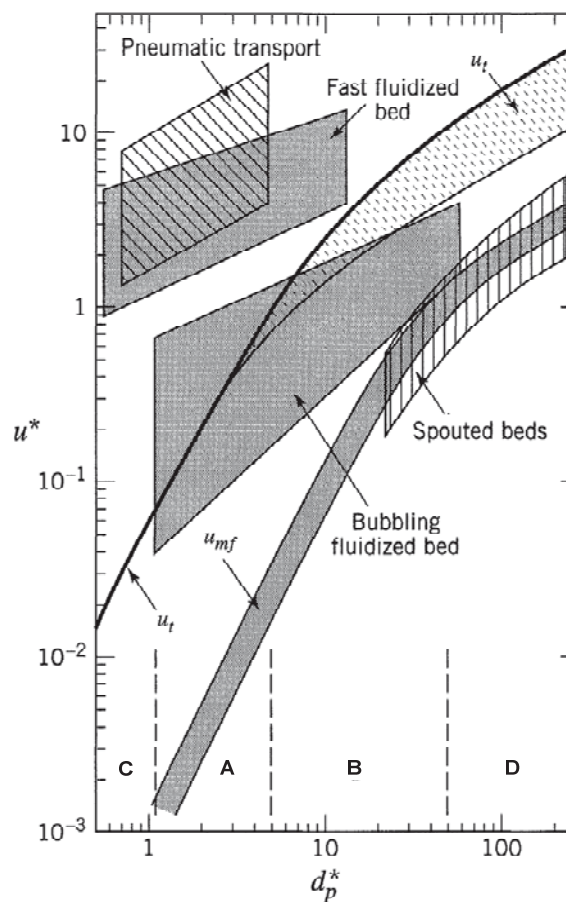


Abbildung 3-4 : Allgemeines Zustandsdiagramm für Strömungen in Gas-Feststoff-Systemen

Die Partikelsinkgeschwindigkeit und Partikelgröße können in eine dimensionslose Form gebracht werden (siehe Gleichung 4.7 und 4.9). In Abbildung 3-4 ist die Abhängigkeit dieser dimensionslosen Größen dargestellt [77]. Zudem sind neben den möglichen Wirbelschichtzuständen die Geldart-Gruppen (A-D) aufgetragen [78].

Auf der Abszisse wird dabei der dimensionslose Partikeldurchmesser

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (4.7)$$

und auf der Ordinate die dimensionslose Gasgeschwindigkeit

$$u^* = u \left[\frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_s - \rho_g)g} \right]^{1/3} \quad (4.8)$$

aufgetragen.

Die dimensionslose Geschwindigkeit kann mittels der empirischen Gleichung (4.9) berechnet werden.

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi_s}{(d_p^*)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (4.9)$$

Ungleichmäßig geformte Partikel werden in der dimensionslosen Geschwindigkeit mit dem Sphärizitätsfaktor ϕ_s berücksichtigt. Die Sphärizität eines Körpers ist das Verhältnis der Oberfläche einer Kugel gleichen Volumens zur Oberfläche des Körpers. Die Umrechnung auf die dimensionsbehaftete Geschwindigkeit kann mittels Gleichung (4.8) erfolgen.

Eine weitere charakteristische Größe zur Beschreibung von Gas-Feststoff-Wirbelschichten ist die Leerrohrgeschwindigkeit, die zur Minimalfluidisierung der Partikel benötigt wird. In diesem Fall entspricht das Gesamtgewicht der Partikel dem Druckverlust über die Schüttung. Eine Berechnungsform der Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} ist nach Kunii und Levenspiel [78]:

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (4.10)$$

oder

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{mf} = Ar \quad (4.11)$$

wobei die Reynolds-Zahl bei Minimalfluidisierung Re_{mf} und die Archimedes-Zahl Ar wie folgt definiert sind:

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (4.12)$$

$$Re_{mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \quad (4.13)$$

Weiter diskutiert wird die Partikelverteilung in der Wirbelschicht. Abbildung 3-5 zeigt die verschiedenen Verteilungen hinsichtlich des Feststoffanteils über die Höhe der Wirbelschicht. Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit führt zu einem Anstieg der Partikel im oberen Teil des Steigrohres und bewirkt eine Verringerung des Volumenteils im unteren Teil.

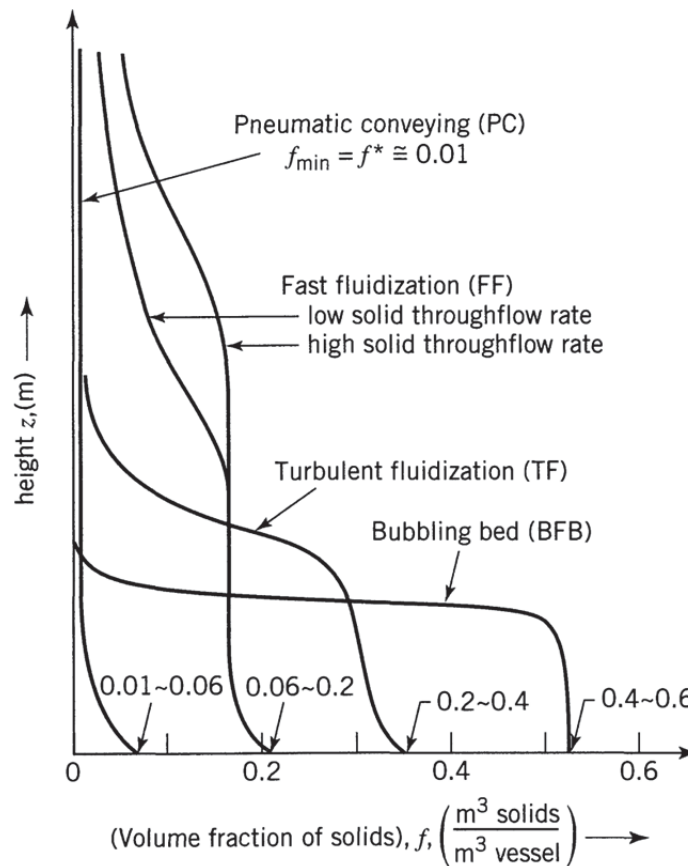


Abbildung 3-5 : Verteilung von Feststoffen über die Höhe der Wirbelschicht [77]

3.5 Zirkulierende Wirbelschicht

Zirkulierende Wirbelschichten werden in der technischen Anwendung häufig in Energieumwandlungsprozessen eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht ist in Abbildung 3-6 dargestellt.

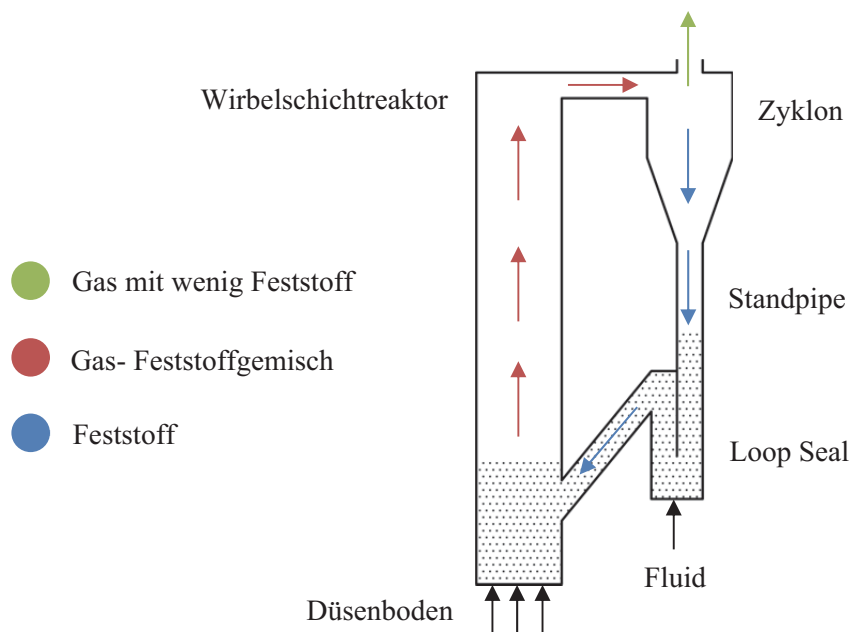


Abbildung 3-6 : Schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschicht

Der große Vorteil einer zirkulierenden Wirbelschicht liegt in der sehr guten Durchmischung bzw. hohen Kontakteffizienz zwischen Gasen und Feststoffen, was gute Wärme- und Stoffübertragungseigenschaften zur Folge hat. Charakteristisch für zirkulierende Wirbelschichten ist, dass der ausgetragene Feststoff aus dem Reaktor über einen Rückführweg im unteren Teil der zirkulierenden Wirbelschicht erneut zugeführt wird. Der Rückführweg besteht üblicherweise aus einem Zyklon, einer Standpipe, einem Loop Seal (deutsch: Umlaufschleuse) und einem Return Leg (deutsch: Rückführleitung).

In einer zirkulierenden Wirbelschicht wird das Fluidisierungsgas über den Düsenboden (Reaktorboden) in den Reaktor eingebracht. Wenn die Gasgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit der Partikel überschreitet, werden die Partikel teilweise aus dem Reaktor ausgetragen. Die Feststoffe der ausgetragenen Gas-Feststoff-Mischung werden in einem Zyklon abgetrennt. Das Gas verlässt den Zyklon über den Abgasstrakt und der Feststoff wird

zum größten Teil durch die Standpipe zum Loop Seal geleitet. Da die Fluidisierungsgeschwindigkeit in dem Loop Seal kleiner ist als die Sinkgeschwindigkeit der Partikel, werden die Partikel nicht aus diesem ausgetragen, sondern durch das Return Leg in den Reaktor zurückgeführt. Durch das Loop Seal wird ein Druckabschluss zwischen Reaktor und dem Zyklon hergestellt. In der Standpipe bildet sich eine Partikelsäule, welche eine Rückströmung von Gas durch das Loop Seal in den Zyklon verhindert.

3.6 Wärmeübertragung in der Wirbelschicht

Die Wärmeübertragung in einer Wirbelschicht unterscheidet sich in zwei Wärmeübergänge:

- Wärmeübergang vom Gas zum Feststoff
- Wärmeübergang von der Wirbelschicht zu Wänden bzw. Einbauten

Der Wärmeübergangskoeffizient α zwischen einer Gas-Feststoff-Wirbelschicht und der Oberfläche des Heiz- oder Kühlelements berechnet sich wie folgt [79]:

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_{(O-B)}}{A_O(t_O - t_B)} \quad (4.14)$$

$\dot{Q}_{(O-B)}$ bezeichnet den von den Einbauten mit der Oberfläche A_O an das Bett übertragenen Wärmestrom. t_O ist die Temperatur an der Oberfläche der Einbauten. Aufgrund der starken Durchmischung und der großen Oberfläche der Partikel wird die Temperatur t_B in der Wirbelschicht als ortunabhängig betrachtet. Der Wärmeübertragungswiderstand zwischen Gas und Partikel ist in der Praxis meist vernachlässigbar [80].

Der Wärmeübergang, und somit der Wärmeübergangskoeffizient zwischen den Einbauten und der Wirbelschicht ist nach [81] aus drei unabhängig voneinander wirkenden Einzelübertragungsmechanismen zusammengesetzt: Partikelkonvektion α_P , Gaskonvektion α_G und Strahlung α_S .

$$\alpha = \alpha_P + \alpha_G + \alpha_S \quad (4.15)$$

Bei der Partikelkonvektion nehmen die Partikel durch Kontakt mit der Heizfläche Wärme auf und transportieren diese in die Wirbelschicht. Die Gaskonvektion beschreibt den direkten Wärmetransport zwischen dem Gas und den Einbauten. Bei sehr großen Partikeln kann der

gaskonvektive Anteil dominierend sein. Strahlung beschreibt den Wärmetransport durch elektromagnetische Wellen von einem Körper zu einem anderen [82].

Abbildung 3-7 zeigt ein hilfreiches Modell, das von Pavel Rusheljuk entwickelt wurde. Es werden die Wärmeübertragungsarten, die in den verschiedenen Schichten an der Wand auftreten, dargestellt [83].

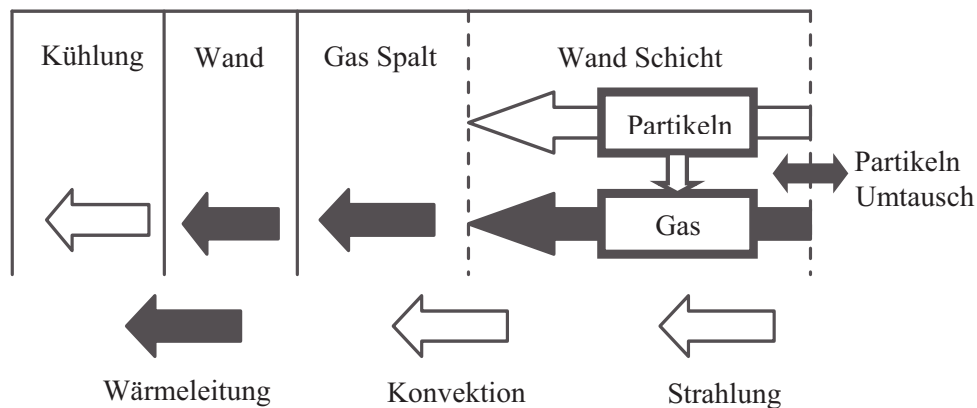


Abbildung 3-7 : Wärmeübertragung an einer Wand [83]

Die Wärmeübertragung in Wirbelschichtreaktoren erfolgt von dem Gas-Feststoff-Gemisch an die Wand und anschließend an ein Kühlmedium. Das heterogene Gas-Feststoff-Gemisch weist über den Querschnitt des Reaktors eine charakteristische Verteilung auf. Im inneren Kreisringbereich werden die Feststoffpartikel durch den Gasstrom aufwärts bewegt, während sie sich im äußeren Kreisringbereich entlang der Reaktorwand abwärts bewegen. Der innere Bereich kann als nahezu isotherm angesehen werden, lediglich im äußeren Bereich ist eine merkliche Temperaturänderung des Gas-Feststoff-Gemisches detektierbar. Demnach erfolgt die Wärmeübertragung aus Wirbelschichtreaktoren vorwiegend aus dem Wandbereich. Der geringe Verschleiß der Reaktorwände von Wirbelschichtreaktoren legt den Schluss nahe, dass die Partikel kaum mit der Wand in Kontakt kommen. Daher wird von einem Gasspalt zwischen der Wand und dem Gas-Feststoff-Gemisch ausgegangen.

Die Wärmeübertragung erfolgt über die Mechanismen der Strahlung, Konvektion und Leitung. Der innere Kreisringbereich ist sowohl über die Strahlung als auch die Bereitstellung der Partikel für den äußeren Bereich an der Wärmeübertragung beteiligt. Die Strahlung erfolgt ausgehend von den Partikeln durch die äußere Schicht hindurch an die Wand. Im

Wandbereich stellen die Konvektion und die Wärmeleitung die Hauptübertragungsmechanismen dar. Die sinkenden Partikel übertragen durch die Konvektion die Wärme an die Gasphase. In der Gasphase selbst wird die Wärme in Richtung der Wand weitergeleitet. Die einphasige Wand leitet die Wärme zu deren äußerer Oberfläche weiter. Von dieser Position aus erfolgt der weite Wärmetransport in Form von Konvektion und Strahlung ausgehend von der Oberfläche an das Kühlmedium. Die Wärmeübertragung aus dem Wirbelschichtreaktor ist somit vereinfacht als zweidimensionaler Wärmetransport durch den Querschnitt des Reaktors darstellbar.

In einer Wirbelschicht ist der Wärmeübergangskoeffizient stark vom Strömungszustand abhängig. Abbildung 3-8 zeigt einen Versuchsaufbau von Wunder [84] zur Messung des Wärmeübergangskoeffizienten α zwischen einer Wirbelschicht und einer senkrechten, zylindrischen Heizfläche.

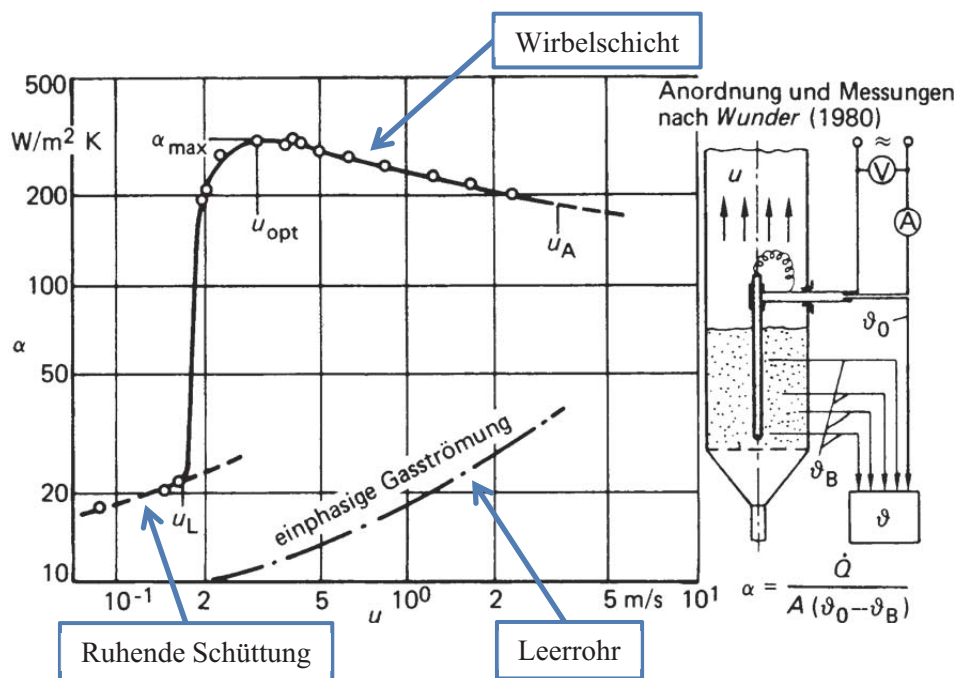


Abbildung 3-8 : Anordnung und Messungen nach Wunder [69]

Der Verlauf von α steigt unmittelbar nach dem Lockerungspunkt bei einer Gasgeschwindigkeit u_L sehr stark bis zum Maximalwert α_{max} an. Der starke Anstieg nach dem Lockerungspunkt resultiert aus der intensiven Partikelbewegung in der Wirbelschicht.

Bei einem weiteren Anstieg der Gasgeschwindigkeit u fällt α wieder leicht ab. Mit steigender Gasgeschwindigkeit lockert das Bett auf und die Porosität der Schüttung nimmt zu. Daher treffen nicht mehr so viele Partikel auf Einbauten wie zuvor, wodurch der partikelkonvektive Anteil sinkt. Die strichpunktierte Linie zeigt im Vergleich zu den Wärmeübergangskoeffizienten einer einphasigen Gasströmung, der mit steigender Gasgeschwindigkeit monoton wächst.

4 Prozess und Bilanzierung der 300 kW_{th}-Pilotanlage

Nachdem die Versuchskampagne mit der 1 MW_{th}-Anlage für den direkt beheizten Carbonate Looping Prozess am EST erfolgreich abgeschlossen wurde, wird derzeit eine 300 kW_{th}-Versuchsanlage für die Erforschung der CO₂-Abscheidung durch einen indirekt beheizten Carbonate Looping Prozess aufgebaut.

Um die erfolgreiche Durchführung der Experimente zu gewährleisten, spielen die Auslegung und die Konstruktion der Versuchsanlage eine entscheidende Rolle. Hierbei werden die gewonnenen Erkenntnisse sowie Erfahrungen aus dem Betrieb der 1 MW_{th}-Versuchsanlage berücksichtigt.

4.1 CARINA-Prozess

Die Versuchsanlage besteht aus zwei Hauptkomponenten: einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor, der als Karbonator agiert, und einem indirekt befeuerten Kalzinator. Der Austausch des Bettmaterials zwischen den Reaktoren erfolgt durch Kopplungskomponenten. Das Prozessschema für die CARINA-Versuchsanlage ist in Abbildung 4-1 dargestellt.

In der CARINA-Versuchsanlage wird anstelle eines realen Kraftwerksrauchgases ein synthetisches Rauchgas verwendet. Dazu wird Luft, die durch ein Gebläse bereitgestellt wird, mit CO₂ aus einem Tank angereichert. Das so erzeugte synthetische Rauchgas wird in einer elektrischen Vorwärmstrecke auf 250 °C aufgeheizt und dem Karbonator über einen Düsenboden zugeführt. Im Karbonator findet die Reaktion des CaO mit dem CO₂ statt. Dadurch wird das CO₂ mit CaO eingebunden und aus dem Rauchgas abgetrennt. Bei der exothermen Karbonisierungsreaktion wird Wärme freigesetzt, welche über ein internes Kühlsystem, das aus drei Kühllanlagen besteht, abgeführt und somit die Auslegungstemperatur im Karbonator eingestellt werden kann.

Feststoffe aus dem Karbonator werden durch eine Kopplungskomponente (L-Valve) zum Kalzinator übergeführt. Dort wird das gebundene CO₂ durch Kalzinieren des Kalksteins wieder freigesetzt. Die hierfür benötigte Wärme wird von der Brennkammer bereitgestellt und über Wärmerohre in den Kalzinator übertragen. Die Versuchsanlage ist mit horizontal

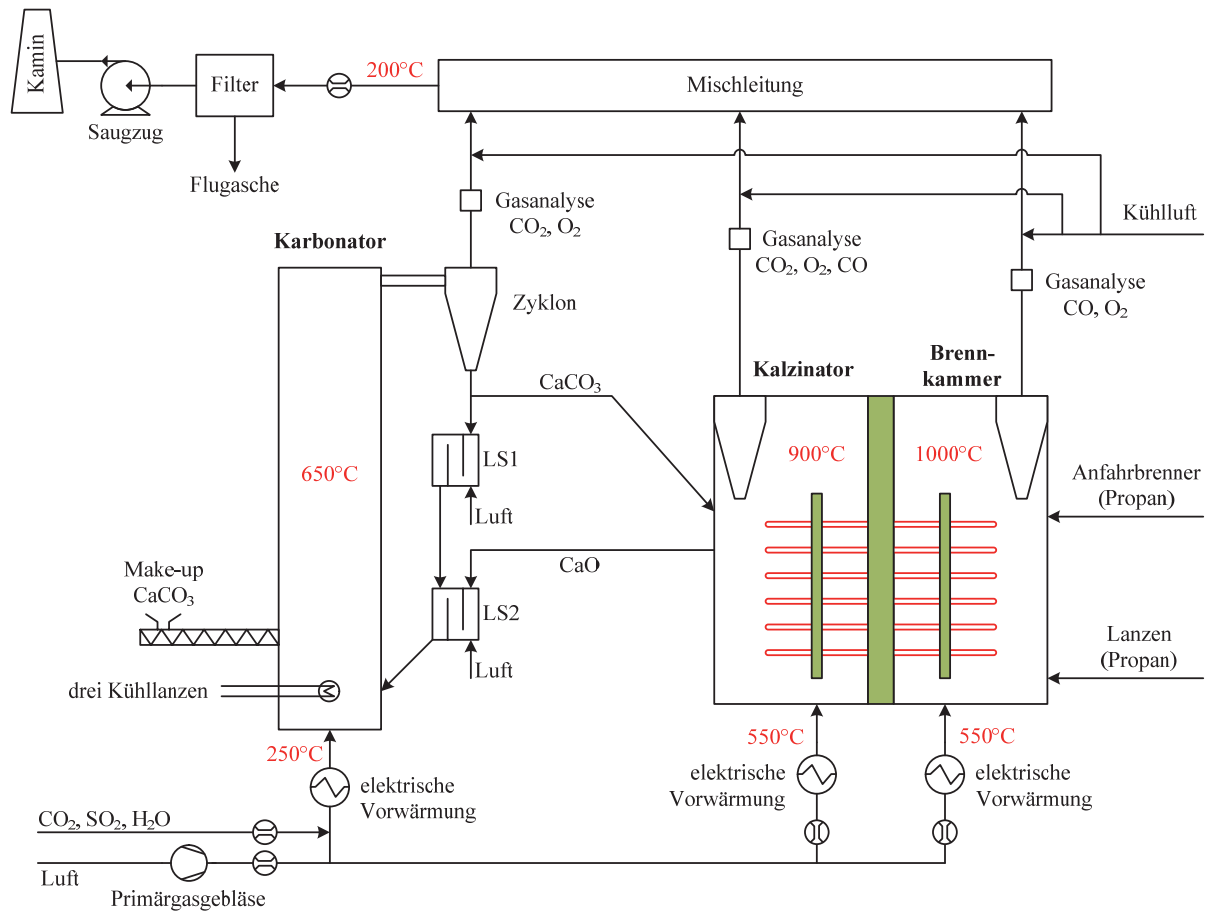


Abbildung 4-1 : Aufbau der CARINA-Versuchsanlage

Sowohl der Kalzinator als auch die Brennkammer werden als blasenbildende Wirbelschicht-Reaktoren ausgeführt. Für das Aufheizen der Reaktoren sind die beiden Reaktoren jeweils mit einem Anfahrbrönnner und vier Propanlanzen ausgestattet. Als Fluidisierungsmittel wird in beiden Reaktoren Luft verwendet, welche den Sauerstoff für die Propanverbrennung bereitstellt. Im Prinzip wird der Kalzinator, wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert, mit rezirkuliertem CO₂ oder Dampf fluidisiert. In der ausgeführten Versuchsanlage wird statt CO₂ oder Dampf Luft zur Fluidisierung des Kalzinators verwendet. Hierfür gibt es im Wesentlichen zwei Gründe: Zum einen kann bei der Versuchsanlage auf die Installation eines Dampferzeugers verzichtet werden und zum anderen würde der Einsatz von CO₂ als

Fluidisierungsmittel den CO₂-Partialdruck im Kalzinator erhöhen, wodurch die Kalzinierungstemperatur erhöht werden müsste. Durch den Einsatz von Luft als Fluidisierungsmittel kann der Kalzinator auf eine Temperatur von 900 °C ausgelegt werden. Der Prozess wird hierbei nicht negativ beeinflusst und aufgrund der umfangreichen Messeinrichtungen kann die reale CO₂-Abscheidung umgerechnet werden. Bevor die Luft in die Reaktoren geleitet wird, wird sie in einer elektrischen Vorwärmestecke bis auf 550 °C aufgeheizt, um ein sicheres Zünden des Brennstoffes zu gewährleisten.

Die Zusammensetzungen der Gasströme werden unmittelbar nach dem Austritt des Abgases kontinuierlich gemessen. Danach wird das Abgas mittels Kühlsystem auf ca. 200 °C abgekühlt und an die Sammelleitung weitergeleitet. Das Abgas aus der Sammelleitung verlässt die Anlage über einen Saugzug und einen Kamin, nachdem die staubförmigen Verunreinigungen durch einen Filter abgetrennt wurden.

4.2 Massenbilanz

Die Pilotanlage ist für ein vorgeschaltetes Kraftwerk mit 300 kW_{th} thermischer Leistung ausgelegt. Die in den Karbonator eingeleitete Rauchgasmenge entspricht dem Abgasmassenstrom des Kraftwerkes in Volllastbetrieb.

Tabelle 4-1 : Kohlenzusammensetzung El Cerrejón

Komponente	Anteil
C	65,8 %
H	4,9 %
N	1,3 %
O	7,8 %
Cl	<0,1 %
S	0,6 %
H ₂ O	11,8 %
Asche	7,8 %
Heizwert	25 MJ/kg

Die Brennstoffzusammensetzung des Kraftwerkes wirkt sich direkt auf die Rauchgaszusammensetzung aus. Als Auslegungskohle wurde die „EI Cerrejón“-Kohle verwendet. Tabelle 4-1 zeigt die typische Zusammensetzung einer Kohle mit einem niedrigen Schwefel- und Aschegehalt. Der niedrige Schwefelanteil ist für die CARINA-Versuchsanlage günstig, da somit lediglich eine geringere Menge an aktivem CaO durch die Reaktion zu CaSO₄ deaktiviert wird.

Die thermische Leistung kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$P = H_u \cdot \dot{m}_{Kohle} \quad (4.1)$$

Mit Gleichung (4.1) und einem Heizwert der Kohle von 25 MJ/kg errechnet sich ein Kohlenmassenstrom von ca. 43,2 kg/h bei einer Leistung von 300 kW_{th}. Tabelle 4-2 zeigt die Rauchgaszusammensetzung unter der Annahme von Luftüberschuss ($\lambda = 1,2$).

Tabelle 4-2 : Rauchgaszusammensetzung

Komponente	Massenanteil
CO ₂	20,2 %
SO ₂	0,1 %
H ₂ O	4,6 %
N ₂	71,6 %
O ₂	3,5 %

Bei der Verbrennung der angegebenen Kohle mit einer thermischen Leistung von 300 kW_{th} entsteht ein Gesamtmassenstrom an CO₂ von ca. 104 kg/h. Das synthetische Rauchgas wird mit einem Massenanteil von 20 % CO₂ und 80 % Luft ausgelegt. Bei einer thermischen Leistung von 300 kW_{th} entspricht dies einem Massenstrom von ca. 100 kg/h CO₂ und 400 kg/h Luft.

Der zwischen den Reaktoren zirkulierende Massenstrom $\dot{m}_{CaO,min}$ ist einer der wichtigsten Prozessparameter. Die Annahmen zur Berechnung der umlaufenden Massenströme $\dot{m}_{CaO,min}$ der Versuchsanlage sind in Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Für die CO₂-Abscheideeffizienz des Karbonators wird ein Wert von 80 % angenommen, das heißt im Karbonator erfolgt keine vollständige Abtrennung des CO₂ aus dem Rauchgasstrom.

Die molare Konversionsrate des Kalziumoxids beschreibt das Verhältnis von CaO, welches dem Karbonator zugeführt wird, und CaCO₃, welches im Karbonator durch CaO und CO₂ gebildet wird. Die molare Konversionsrate des CaO hängt von der Zyklenzahl ab. Es wird eine Konversionsrate von 10 % angenommen, was der unteren erwarteten Grenze entspricht. Die für die Auslegung verwendete Konversionsrate ist somit eher konservativ. Der Make-up-Massenstrom wird auf 1 % des umlaufenden Massenstromes festgesetzt. Aufgrund der langen Verweilzeiten (ca. 25 Min.) der Partikel im Kalzinator wird hier die Konversionsrate im Kalzinator zu 100 % angenommen. Das eintretende CaCO₃ wird demnach im Kalzinator vollständig zu CaO umgewandelt.

Tabelle 4-3 : Auslegungsparameter der 300 kW_{th} Versuchsanlage

Thermische Leistung der Brennkammer	kW _{th}	300
Heizwert der Kohle (El Cerrejón)	MJ/kg	25
Luftmenge für Verbrennung ($\lambda = 1,2$)	kg/h	472
CO ₂ Freisetzung durch Verbrennung	kg/h	104
CO ₂ im synthetischen Rauchgas	kg/h	100
Luft im synthetischen Rauchgas	kg/h	400
Karbonator CO ₂ Abscheideeffizienz	–	0,8
Karbonator Molare Konversionsrate	–	0,1
Anteil Make-up am umlaufenden Massenstrom	–	0,01
Kalzinator Konversionsrate	–	1
Minimaler Massenstrom von CaO	kg/h	1040

4.3 Energiebilanz

Die wichtigsten Prozessgrößen zum Errechnen der Energiebilanz sind in Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 zusammengefasst. Dabei sind die wesentlichen konvektiven Enthalpieströme, die Wärmeauskopplung durch die Kühllanlagen, die Reaktionsenthalpie, der Wärmetransfer durch die Wärmeröhre sowie die Wärmeverluste durch die Oberflächen der Apparate berücksichtigt.

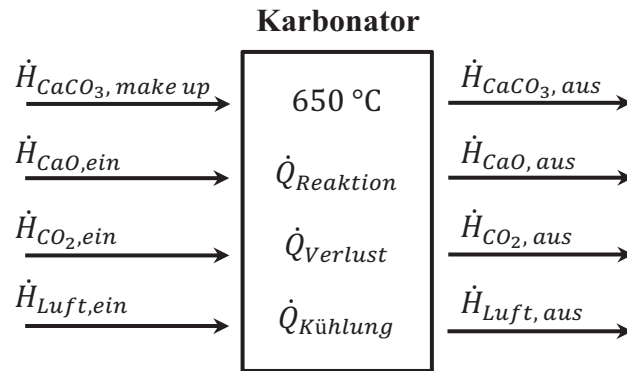


Abbildung 4-2 : Schema der Energiebilanz des Karbonators

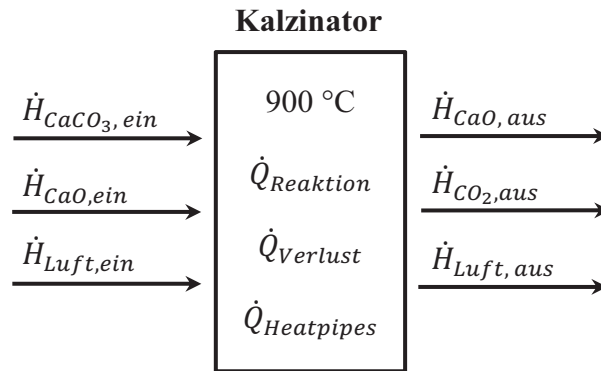


Abbildung 4-3 : Schema der Energiebilanz des Kalzinators

Die Energiebilanzen der einzelnen Reaktoren berechnen sich wie folgt:

$$\dot{Q}_{Karb} = \dot{Q}_{Karb, Reaktion} + \dot{Q}_{Karb, Verlust} + \dot{Q}_{Kühlung} + \sum \dot{H}_{i, Karb} = 0 \quad (4.2)$$

$$\dot{Q}_{Kalz} = \dot{Q}_{Kalz, Reaktion} + \dot{Q}_{Kalz, Verlust} + \dot{Q}_{Heatpipes} + \sum \dot{H}_{i, Kalz} = 0 \quad (4.3)$$

Dabei ist $\sum \dot{H}_i$ die Summe der Enthalpieströme durch ein- und austretende Massenströme; $\dot{Q}_{Reaktion}$ bezeichnet die ablaufenden chemischen Reaktionen und $\dot{Q}_{Verlust}$ die Wärmeverluste der beiden Reaktoren.

Durch die exotherme Karbonisierungsreaktion in dem Karbonator wird ca. 93 kW Wärme freigesetzt, während für die Kalzinierung im Kalzinator ca. 98 kW Wärme benötigt wird. Als Wärmeverluste sind hierbei die auftretenden Verluste über das interne Loop Seal, die

Kopplungskomponenten sowie durch den Reaktormantel zusammengefasst. Die Schätzungswerte des Wärmeverlustes sind $\dot{Q}_{Karb,Verlust} = 17 \text{ kW}$ und $\dot{Q}_{Kalz,Verlust} = 10 \text{ kW}$. Die Auslegungsparameter der Wärmeströme der beiden Reaktoren (Ein- und Austritt) sind in Tabelle 4-4 und Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-4 : Wärmebilanz Karbonator

Karbonator	Massenstrom [kg/s]	Temperatur [°C]	Wärmekapazität [kJ/kg/K]	Wärmestrom [kW]
CaCO ₃ , make up	0,003	30	0,843	0,1
CaO, ein	0,289	900	0,92	239,5
CO ₂ , ein	0,028	250	1,029	7,3
Luft, ein	0,115	250	1,035	29,7
CaCO ₃ , aus	0,055	650	1,22	43,2
CaO, aus	0,26	650	0,909	153,8
CO ₂ , aus	0,006	650	1,212	4,5
Luft, aus	0,115	650	1,125	83,9

Tabelle 4-5 : Wärmebilanz Kalzinator

Kalzinator	Massenstrom [kg/s]	Temperatur [°C]	Wärmekapazität [kJ/kg/K]	Wärmestrom [kW]
CaCO ₃ , ein	0,055	650	1,22	43,2
CaO, ein	0,26	650	0,909	153,8
Luft, ein	0,028	550	1,102	16,8
CaO, aus	0,291	900	0,92	240,9
CO ₂ , aus	0,024	900	1,276	27,5
Luft, aus	0,028	900	1,175	29,4

Durch die Energiebilanz des Kalzinators ergibt sich ein Wärmestrom durch die Wärmeröhre von $\dot{Q}_{Heatpipes} = 192 \text{ kW}$, was die Auslegungsgrundlage der Brennkammer ist. Die Verbrennung des Propans in der Brennkammer erfolgt mit einem Luftüberschuss von $\lambda = 1,2$. Abbildung 4-4 stellt die Energiebilanz um die Brennkammer dar.

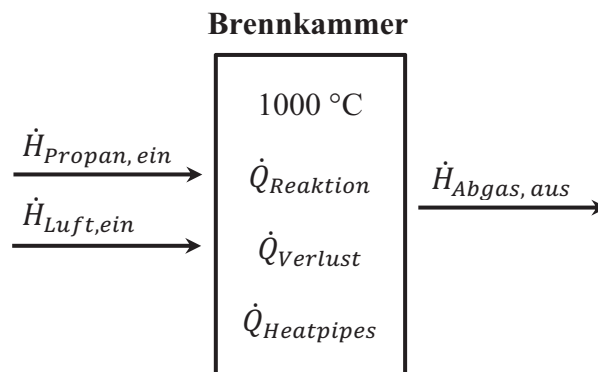


Abbildung 4-4 : Schema der Energiebilanz der Brennkammer

Durch die Verbrennung von Propan in der Brennkammer werden ca. 300 kW Wärme freigesetzt. Die Wärmeverluste durch die Wand der Brennkammer an die Umgebung werden mit $\dot{Q}_{BK,Verlust} = 10 \text{ kW}$ abgeschätzt. Die entsprechenden Wärmeströme der Brennkammer sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

Tabelle 4-6 : Wärmebilanz Brennkammer

Brennkammer	Massenstrom [kg/s]	Temperatur [°C]	Wärmekapazität [kJ/kg/K]	Wärmestrom [kW]
Propan, ein	0,006	20	1,64	0,2
Luft, ein	0,123	550	1,102	74,6
Abgas, aus	0,13	1000	1,328	172

5 Konstruktion der Anlage

In diesem Kapitel wird die Konstruktion der Versuchsanlage im Detail beschrieben, die mit dem CAD-Programm UNIGRAPHICS NX8 durchgeführt wurde. Abbildung 5-1 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage.

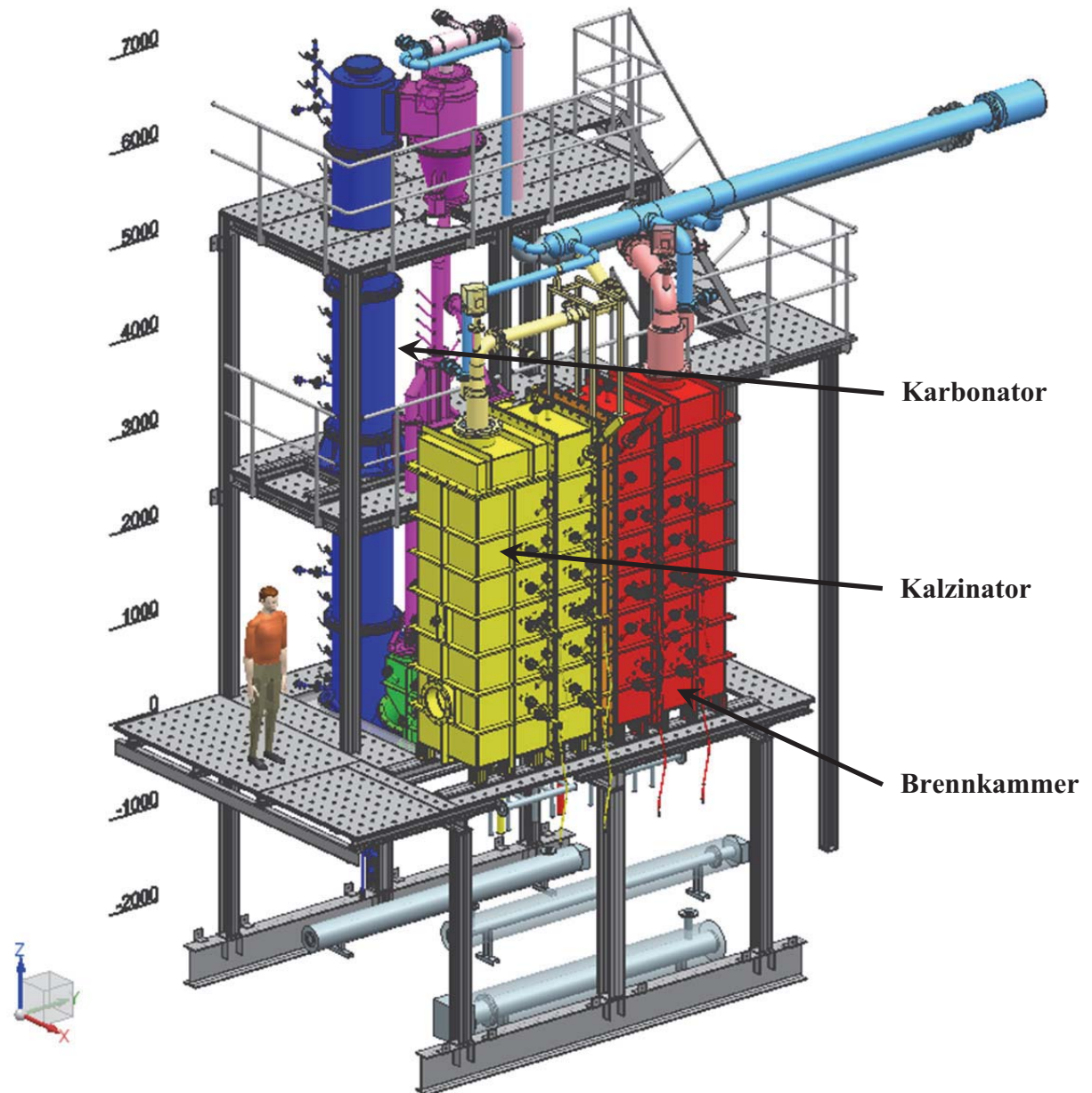


Abbildung 5-1 : 3D-Modell der CARINA-Versuchsanlage

5.1 Verwendete Wärmerohre

In der Versuchsanlage sind die Wärmerohre zwischen zwei Wirbelschichtreaktoren angeordnet. Der Wärmeübergang wird durch den Wärmewiderstand zwischen Wärmerohr und Wirbelschicht bestimmt, wobei dieser aufgrund der hohen Wärmeübergangskoeffizienten in Wirbelschichtreaktoren relativ gering ist.

Die in der Brennkammer bei ca. 1.000 °C freigesetzte Wärme wird über die Wärmerohre in den Kalzinator transportiert, welcher bei ca. 900 °C arbeitet. Als Arbeitsfluid für die Wärmerohre der Versuchsanlage wird Natrium gewählt. Es ist relativ kostengünstig und hat einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck bei hohen Betriebstemperaturen ($p(1.000\text{ °C}) = 2,81\text{ bar}$), was die Belastung des Behälters begrenzt. Die hohe Verdampfungsenthalpie von Natrium von 4.260 kJ/kg (892 °C, 1,013 bar) ermöglicht den Transport von großen Wärmemengen. Natrium hat sich in Kombination mit Chrom-Nickel-Stählen in Langzeittests sehr gut bewährt [85].

Um das Verhalten der verschiedenen Stähle in der Versuchsanlage zu analysieren, werden drei unterschiedliche Legierungen für die Wärmerohre verwendet:

- 1.4841 (X15CrNiSi 25-21)
- 1.4835 253 MA (X9CrNiSiNCe 21-11-2)
- 1.4876 Alloy 800(H/HT) (X10CrNiAlTi 32-20)

Alle Legierungen sind für den Einsatz bei Temperaturen von 1.000 °C ausgelegt.

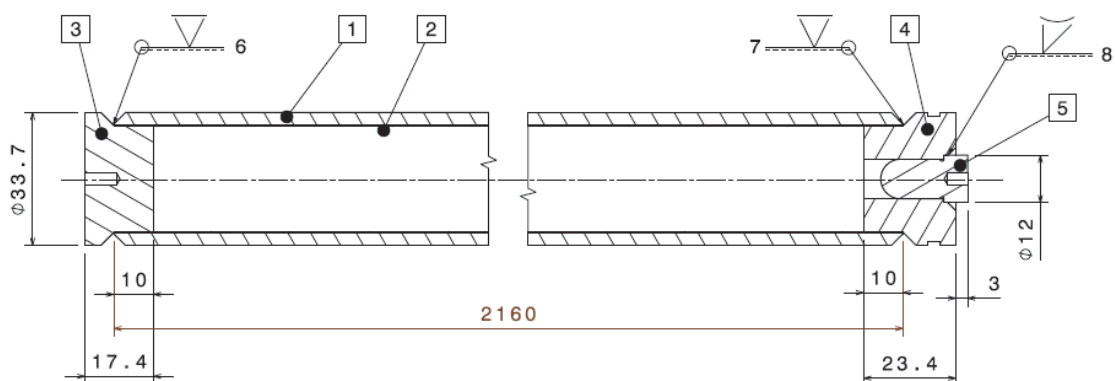


Abbildung 5-2 : In der Versuchsanlage eingesetzte Wärmerohre

Abbildung 5-2 zeigt den Aufbau der in der Versuchsanlage verwendeten Wärmerohre. Diese wurden in der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) am Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik entwickelt und gefertigt.

Als Wärmerohre werden genormte Rohre DN25 mit einem Außendurchmesser von 33,7 mm und einer Wandstärke von 3,6 mm eingesetzt. Die Gesamtlänge beträgt ca. 2,2 m. Die Kapillarstruktur auf der Innenseite der Rohre wird durch ein Drahtgewebe erzeugt. Tabelle 5-1 gibt einen Überblick über die Bauteile und die verwendeten Materialien der Wärmerohre.

Tabelle 5-1 : Liste der Bauteile der Wärmerohre

Position	Bauteil	Material
1	Rohre	1.4835 / 1.4841 / 1.4876
2	Drahtgewebe	1.4841
3	Dichtstopfen Boden	1.4841
4	Dichtstopfen Deckel	1.4841
5	Dichtbolzen	1.4841
6	Stumpfnah	1.4842 / 2.4806
7	Stumpfnah	1.4842 / 2.4806
8	Hohlkehle	1.4842

An der FAU wurden Versuche durchgeführt, um den Wärmeübergangskoeffizient der Wärmerohre zu ermitteln. Dieser beträgt $580 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ und dient als Auslegungsgrundlage der CARINA-Versuchsanlage [86]. Der Kalzinator hat im Auslegungsfall einen Wärmebedarf von ca. 200 kW. Es wird somit eine Gesamtfläche von ca. 7 m^2 benötigt, was einer Anzahl von 72 Wärmerohren in der Versuchsanlage entspricht.

5.2 Karbonator

Die linke Seite der Abbildung 5-3 zeigt einen Schnitt durch den Karbonator. Der Karbonator besteht aus einer zirkulierenden Wirbelschicht mit Zyklon und Loop Seal, welche für die interne Rezirkulation des Feststoffes benötigt werden. Zusätzlich sind die Kopplungskomponenten wie das L-Valve und das Loop Seal für die Verbindung der Reaktoren dargestellt.

Die gesamte Anlage ist mit einer Feuerfestauskleidung versehen, um die Wärmeverluste zu minimieren. Ausgenommen ist hierbei das Loop Seal für die interne Zirkulation, welches aufgrund des beschränkten Platzangebotes nicht feuerfest ausgeführt ist.

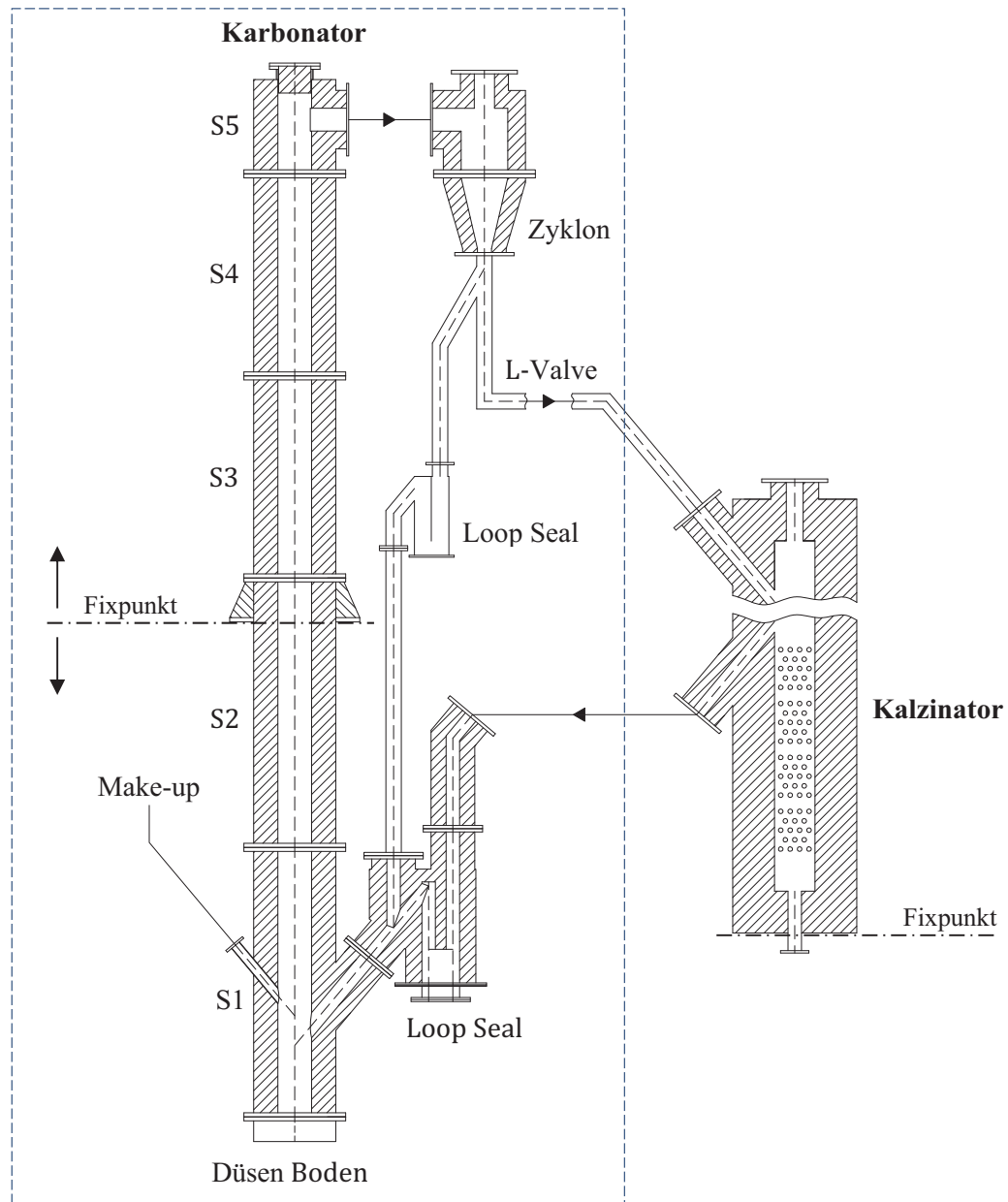


Abbildung 5-3 : Querschnitt des Karbonators mit Kopplungskomponenten

Ein synthetisches Rauchgas aus reinem Kohlendioxid und Luft mit einem Kohlendioxidmasseanteil von etwa 20 % (ca. 13,5 % Volumenanteil) wird mit einem Primärluftgebläse dem Karbonator zugeführt. Das Rauchgas wird elektrisch vorgewärmt und

über die Düsen (Kap. 5.2.5) von unten in den Karbonator eingeleitet. Das Kohlendioxid im synthetischen Rauchgas wird im Karbonator durch eine stark exotherme chemische Reaktion mit Kalk in Kalkstein umgewandelt. Um die Temperatur zu begrenzen ist eine direkte Kühlung (Kap. 5.2.4) erforderlich, die im Unterteil des Karbonators angeordnet ist. Das ausgetragene Bettmaterial wird in einem Zyklon (Kap. 5.2.2) abgetrennt, dabei wird ein Teil durch das L-Valve in den Kalzinator geleitet und der Rest durch das Loop Seal (Kap. 5.2.3) zurück zum Karbonator geführt. Der frische Kalkstein wird während des Betriebes von einem Dosiersystem in das Unterteil des Karbonators eingebracht.

5.2.1 Reaktor CFB250

Die Auslegung des Karbonators erfolgte für eine Partikelgrößenverteilung zwischen 250 und 600 μm . Die Strömungsgeschwindigkeit wurde auf 7 m/s festgelegt, sodass der Partikelaustrag in der Wirbelschicht gewährleistet ist. Bei Volllastbetrieb werden ca. 1.280 m^3/h synthetisches Rauchgas in den Karbonator geleitet. Aus dem Verhältnis des Rauchgasvolumenstromes zur Strömungsgeschwindigkeit ergeben sich die benötigte Grundfläche und der innere Durchmesser des Karbonators von 250 mm. Sollen in der Versuchsanlage kleinere Partikel (z. B. 100 bis 300 μm) zum Einsatz kommen, muss die Gasströmung zum Karbonator reduziert werden, da die Partikel ansonsten vollständig aus dem Karbonator ausgetragen würden. Aufgrund der Höhenbeschränkung der Versuchshalle wurde die Karbonatorhöhe auf 8 m festgesetzt. Tabelle 5-2 fasst die Auslegungsparameter des CFB250 zusammen.

Tabelle 5-2 : Auslegungsparameter des CFB250

Bettmaterial	-	CaCO_3 / CaO
Bettmaterialmengen	kg	36-40
Gasdurchfluss	m^3/h	1280
Innere Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	650
Gesamthöhe CFB250	m	8
Innere Durchmesser	m	0,25
Außen Durchmesser	m	0,61
Strömungsgeschwindigkeit	m/s	7

Der CFB250 besteht aus fünf feuerfest ausgemauerten Abschnitten mit einem äußeren Stahlmantel, siehe Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5. Der Karbonator ist für eine kurzzeitige Spitztemperatur von 700 °C und eine Betriebstemperatur von 650 °C ausgelegt. Daher werden keramische Werkstoffe sowie rost- und zunderbeständige Stähle eingesetzt.

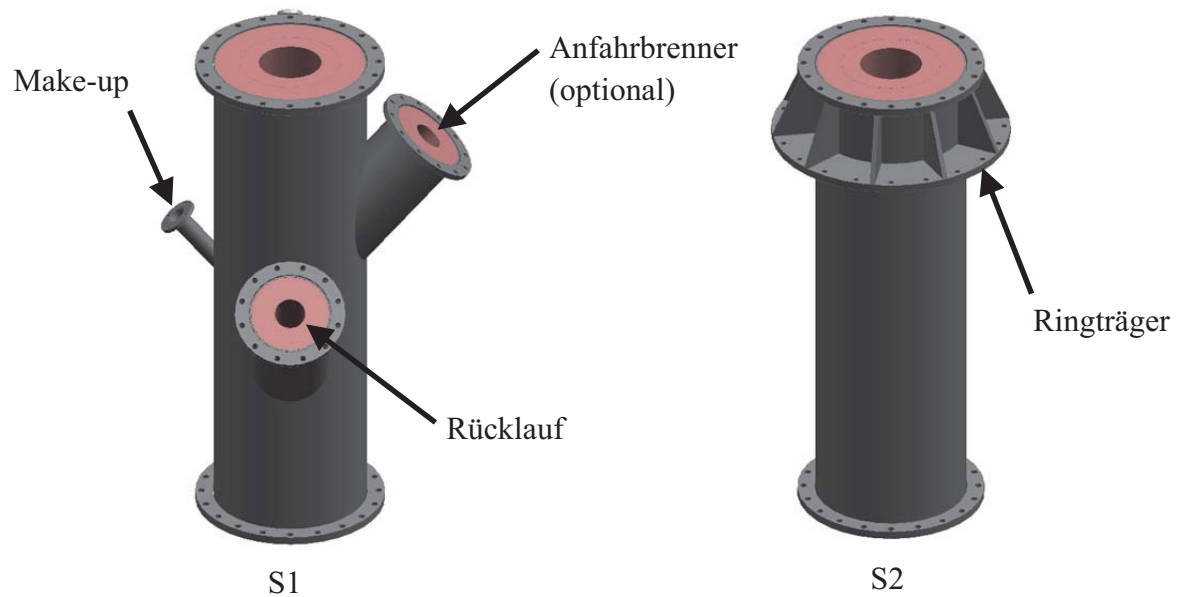


Abbildung 5-4 : Abschnitt S1 und S2 des Karbonators

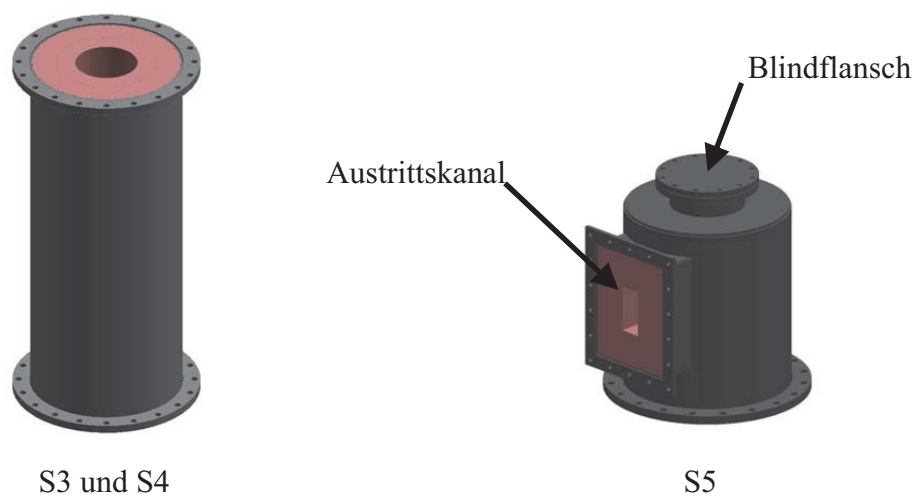


Abbildung 5-5 : Abschnitt S3, S4 und S5 des Karbonators

Die unteren Abschnitte S1 und S2 haben eine Gesamthöhe von jeweils 2 m. In S1 gibt es drei Anschlüsse: einen Anschluss für den Rücklauf von Loop Seal, einen Anschluss für die Zufuhr von frischem Material und einen Anschluss für die optionale Integration eines Anfahrbrenners. S2 verfügt über einen Ringträger, der das gesamte Gewicht des Karbonators aufnimmt und in die Stahlbühne der Versuchsanlage einleitet. Für den Karbonator stellt S2 somit den Fixpunkt dar. Durch die Wahl des Fixpunktes auf ungefähr halber Höhe des Karbonators kann der Reaktor sich in zwei Richtungen frei ausdehnen. Diese Anordnung sorgt für eine kleinere relative Ausdehnung zwischen Karbonator und Prozessteil, siehe Abbildung 5-3.

Die mittleren Abschnitte S3 und S4 sind gleich und haben eine Höhe von jeweils 1,5 m. Der oberste Abschnitt S5 wird mit dem Zyklon verbunden. Der Austrittskanal zu dem Zyklon hat einen Querschnitt von $170 \times 80 \text{ mm}^2$. Die einzelnen Abschnitte sind mit mehreren Ports für die Temperatur- und Druckmessung ausgestattet.

Der Reaktor CFB250 hat einen äußeren Durchmesser von 610 mm und verfügt über einen freien lichten Querschnitt von 250 mm. Der Aufbau der Feuerfestauskleidung erfolgte dreischichtig und besteht aus einer 42 mm starken Schicht Isoliersteine, einer 42 mm starken Schicht Feuerleichtstein und einer 90 mm starken Verschleißschicht aus Feuerfestbeton. Dieser Wandaufbau ergab sich aus der Forderung nach einer Stahlmanteloberflächentemperatur von weniger als 100°C .

Der Stahlmantel des Karbonators besteht aus Stahlrohr der Nennweite DN600 und verfügt über eine Wandstärke von 6 mm. Verbunden werden die einzelnen Bauteile des Karbonators über Flansche, die DIN EN 1092-1 PN-6 entsprechen.

Die Wärmeübergang von der Wirbelschicht auf die Mauerung, bzw. von der Umgebung auf den Reaktormantel kann mit der folgenden Gleichung bestimmt werden.

$$\dot{Q} = \alpha_i \cdot D_i \cdot \pi \cdot L \cdot (T_i - T_w) \quad (5.1)$$

Der Wärmedurchgang durch die verschiedenen Schichten aus Feuerfestbeton, Feuerleichtstein sowie Isolierstein wird mit Gleichung (5.2) berechnet.

$$\dot{Q} = \frac{2\pi \cdot L \cdot (T_1 - T_{n+1})}{\frac{1}{\lambda_1} \cdot \ln \frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \frac{D_3}{D_2} + \dots + \frac{1}{\lambda_n} \cdot \ln \frac{D_{n+1}}{D_n}} \quad (5.2)$$

Die Wärmeübergangskoeffizienten α_i und die Wärmeleitfähigkeitswerte λ_i der eingesetzten Materialien werden hierbei vorgegeben. Das Temperaturprofil der Mauerung des Karbonators ist in Abbildung 5-6 dargestellt.

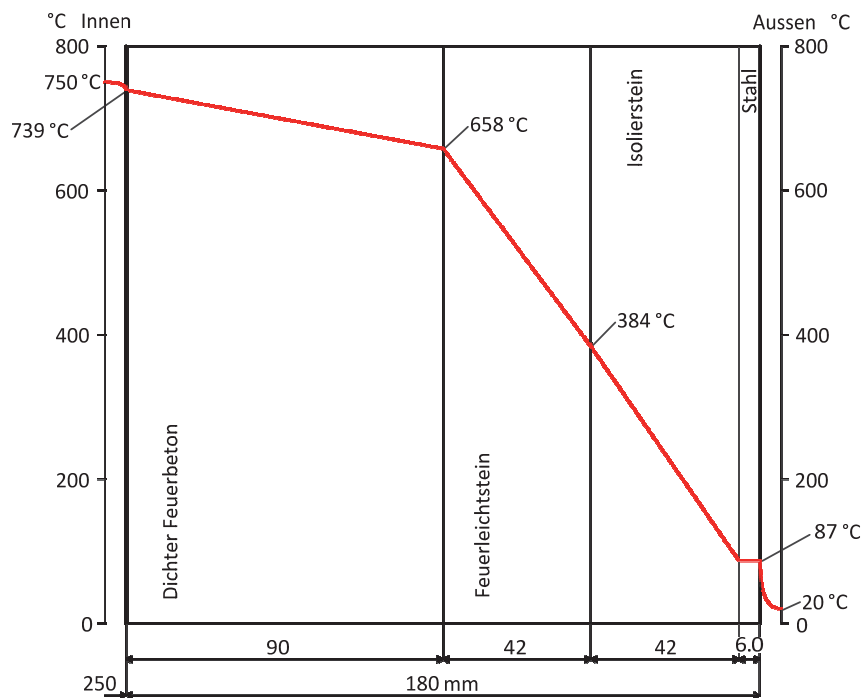


Abbildung 5-6 : Wärmedurchgang der Reaktorwand des Karbonators

Während des Betriebes muss die Temperatur des äußeren Gehäuses kontinuierlich überwacht werden, um die Einhaltung der maximal zulässigen Stahlmanteltemperatur von 100 °C sicherzustellen.

Die Längenausdehnung für den Stahlmantel des Karbonators wird nach Gleichung (5.3) berechnet.

$$\Delta L = \Delta T \cdot \alpha_{Stahl} \cdot L_o \quad (5.3)$$

α ist der Längenausdehnungskoeffizient, der von den Materialeigenschaften und der Temperatur abhängig ist. Die Ausdehnung vom Karbonator beträgt ca. 6 mm nach oben. Um diese Dehnung auszugleichen, wird der Zyklon, der mit dem Karbonator fest verbunden ist, mit zwei Federstützen in ein Traggerüst montiert.

5.2.2 Zyklon

Das im Karbonator ausgetragene Bettmaterial wird in einem Zyklon abgetrennt. Zyklone sind mechanische Entstauber, die nach dem Fliehkraftprinzip arbeiten. Der Zyklonabscheider besteht aus einem rotationssymmetrischen Oberteil mit tangentialer Einlaufspirale, dem Tauchrohr und dem konischen Unterteil. Abbildung 5-7 zeigt den Zyklon und dessen Abmessungen. An seinem Austritt verfügt der Zyklon über einen Stutzen zum Anschluss der Gasanalyse. Diese hat die Aufgabe, die Zusammensetzung des den Karbonator verlassenden Gasstromes zu analysieren und dient der Prozessüberwachung sowie der Bilanzierung des Prozesses.

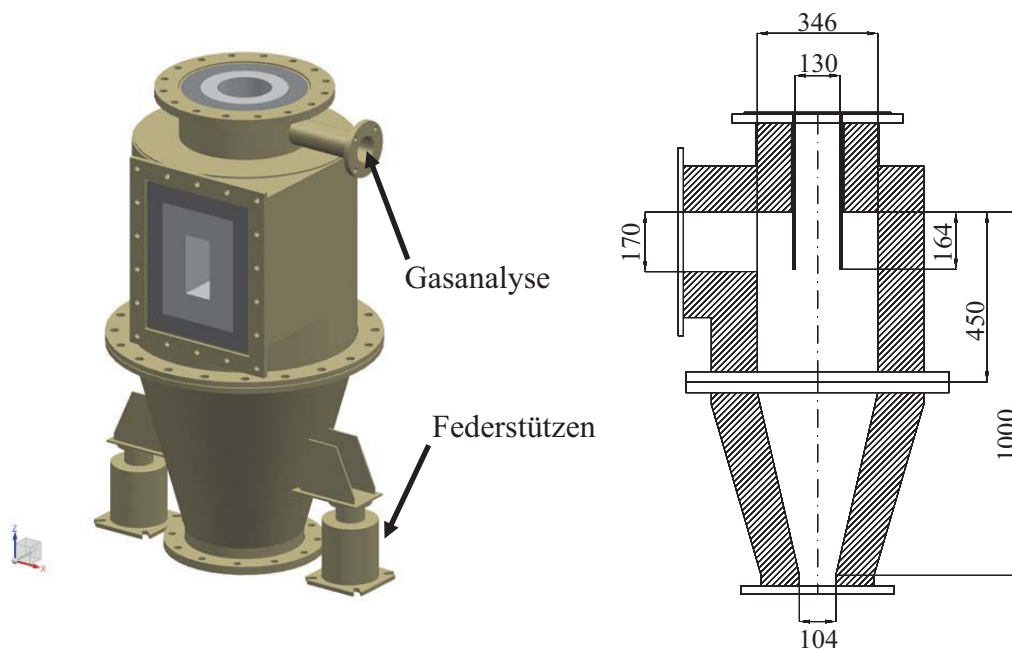


Abbildung 5-7 : Ausgemauerter Zyklon und dessen Abmessung

Die Gas-Feststoff-Mischung wird dem rotationssymmetrischen Abscheideraum oben tangential zugeführt und strömt in diesem spiralförmig nach unten. Bei gleichem Drehsinn wird das Gas nach innen und nach oben umgelenkt und verlässt den Zyklon durch das mittige angeordnete Tauchrohr nach oben. Der Feststoff wird durch die Wirkung der Fliehkraft an die Außenwand des Zyklons befördert, dort durch die Wandreibung abgebremst und durch die Schwerkraft nach unten abgeschieden. Alle Partikel, die in dem Zyklon nicht abgeschieden

werden, werden anschließend mithilfe des Filters aus dem Abgas entfernt. Daher wird der Zyklonabscheider hauptsächlich als Vorabscheider eingesetzt.

Der Druckverlust eines Zyklons ist schwer abzuschätzen, weil er stark von den veränderlichen Betriebsbedingungen abhängt. Richtwerte für einen Zyklondruckverlust liegen nach [87] im Bereich von ca. 5 bis 3.000 Pa.

Die Auslegung der Zyklonabmessungen wurde durch eine Skalierung von Abmessungen der 1 MW_{th}-Versuchsanlage bestimmt. Der Eintrittskanal des Zyklons weist einen Querschnitt von $170 \times 80 \text{ mm}^2$ auf. Bei Volllastbetrieb beträgt die Eintrittsgeschwindigkeit ca. 26 m/s und die Austrittsgeschwindigkeit ca. 24 m/s.

Der Zyklon wird ebenfalls komplett ausgemauert; das Material der Mauerung ist das gleiche wie im Karbonator. Das Temperaturprofil des Zyklons wird in Abbildung 5-8 dargestellt.

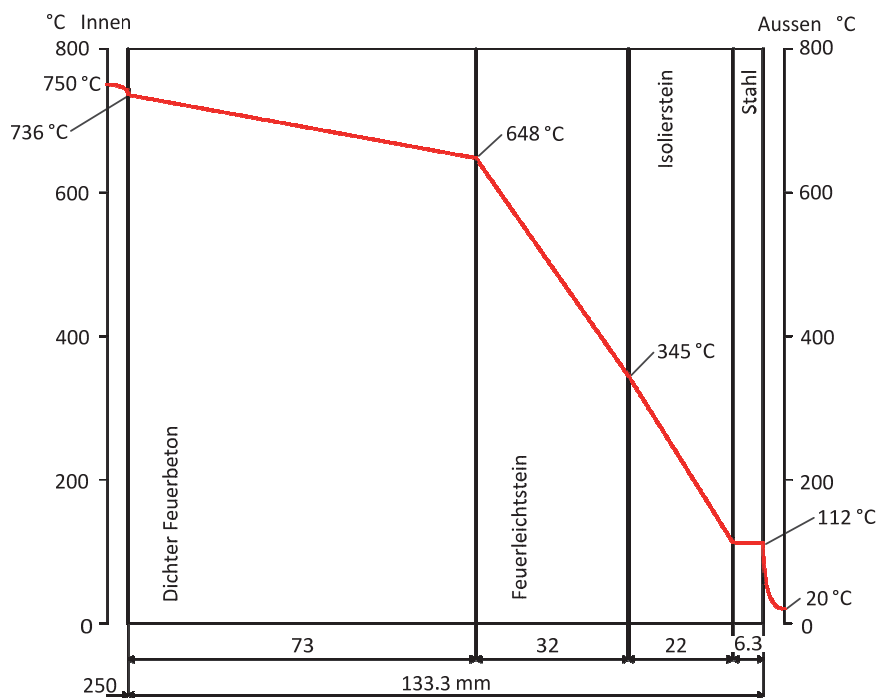


Abbildung 5-8 : Wärmedurchgang des Zyklons

Das vom Zyklon abgeschiedene Material wird durch ein Steigrohr in das Loop Seal weitergeleitet. Letzteres wird im nächsten Abschnitt erläutert.

5.2.3 Loop Seal

Ein wesentliches Bauteil eines zirkulierenden Wirbelschichtreaktors ist die sogenannte Umlaufschleuse, welche in der Regel am unteren Ende des Steigrohres installiert wird. Die Hauptaufgabe der Umlaufschleuse ist der Druckabschluss zwischen dem Reaktor und dem Zyklon. Die Verwendung mechanischer Ventile ist für die betrachtete Partikelgröße sowie den Druck- und Temperaturbereich ungeeignet. Nicht-mechanische Ventile wie z. B. Umlaufschleusen werden daher bevorzugt verwendet, da sie langlebig, kostengünstig und einfach im Aufbau sind. Auch andere Arten von nicht-mechanischen Ventilen, wie z.B. L-Valve, V-Valve und J-Valve, wurden entwickelt und erfolgreich in industriellen CFB-Anlagen verwendet.

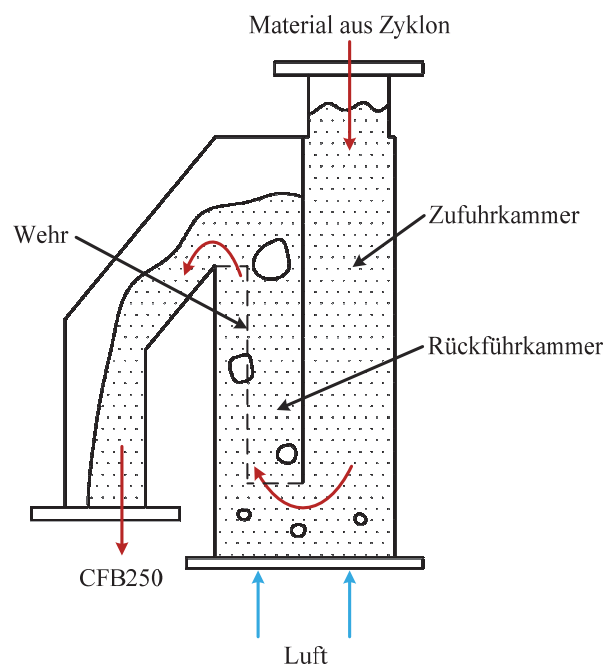


Abbildung 5-9 : Loop Seal des Karbonators

Abbildung 5-9 zeigt schematisch die Funktionsweise des Loop Seals des Karbonators. Das Loop Seal wurde mit einem hochtemperaturfesten Stahl (1.4845) gefertigt, da die Temperaturen 650 °C nicht überschreiten. Für die Strömungsgeschwindigkeiten in die Zufuhr- bzw. Rückführkammer wurden Werte zwischen 0,01 bis 0,1 m/s bzw. 0,2 bis 0,6 m/s angenommen. Die Höhe des Loop Seals beträgt 0,6 m, die des Wehres 0,4 m. Sowohl die

Querschnittsfläche der Zufuhrkammer als auch die der Rückföhrkammer beläuft sich auf $0,01 \text{ m}^2$ bei einem maximalen Feststoffmassenstrom von ca. 8 kg/h .

Die Luft wird durch einen Kompressor bereitgestellt. Durch die Einstellung der Gasströmung des Loop Seals ändert sich der Massenstrom des rückföhrnden Feststoffes. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit muss die Lockerungsgeschwindigkeit des Feststoffes überschreiten. Der Druck am Ausgang des Loop Seals muss größer als der Druck im Bett des Karbonators sein, um eine Rückströmung vom Hochdruckreaktor in den Niederdruckzyklon zu verhindern [88]. Ein wichtiger Parameter des Loop Seals ist die Feststoffhöhe in dem Steigrohr; daher sollte diese durch eine ausreichende Anzahl an Druckmessungen überwacht werden.

5.2.4 KÖhllanzen

Da die Karbonisierungsreaktion exotherm ist, ist eine KÖhlung des Karbonators notwendig, um die Reaktortemperatur konstant zu halten. Aus diesem Grund werden im Karbonator drei KÖhllanzen eingesetzt, die direkt in das Bett des Reaktors hineinragen und die Wärrne direkt aus der Wirbelschicht abföhren können.

Bei Volllast beträgt die frei werdende Energie der Karbonisierungsreaktion ca. 93 kW . Der Wärrmeverlust durch die Wand beträgt bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 750 W/m^2 . Damit ergibt sich ein Gesamtverlust von ca. 17 kW . In Kapitel 4.3 wurden die Wärrmeströme der ein- und austretenden Gas- und Feststoffströme beschrieben (siehe Tabelle 4-4). Aus der Summe der eintretenden Wärrmeströme ($276,6 \text{ kW}$) und der Summe der austretenden Wärrmeströme ($285,4 \text{ kW}$) ergibt sich im Karbonator ein Gesamtwärrmeverlust von $8,8 \text{ kW}$.

Um die abzuföhrende Leistung aus dem Karbonator weiter zu reduzieren, wird die Luftvorwärrmung wärrhend des stabilen Anlagenbetriebes ausgeschaltet. Dadurch wird die Temperatur des synthetischen Rauchgases von ca. $250 \text{ }^\circ\text{C}$ auf etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt. Durch die Verdichterleistung des Primärluftgebläses werden die $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Normalfall nicht weiter unterschritten. Durch diese Maßnahme wird die eingebrachte Leistung um ca. 32 kW abgesenkt. Daraus folgt, dass die KÖhllanzen noch ca. 35 kW aus dem Karbonator abföhren müssen. Das KÖhlssystem im Karbonator wird deshalb auf eine maximale KÖhlleistung von ca. 41 kW ausgelegt.

Bei den Kühllanzen handelt es sich um eine Rohr-in-Rohr-Konstruktion, die von vollentsalztem Kühlwasser durchströmt wird (siehe Abbildung 5-10). Die Kühllanzen sind aus dem Werkstoff 1.4845 gefertigt. Sowohl für das Innenrohr (DN25) als auch für das Außenrohr (DN40) wurden Normrohre ausgewählt.

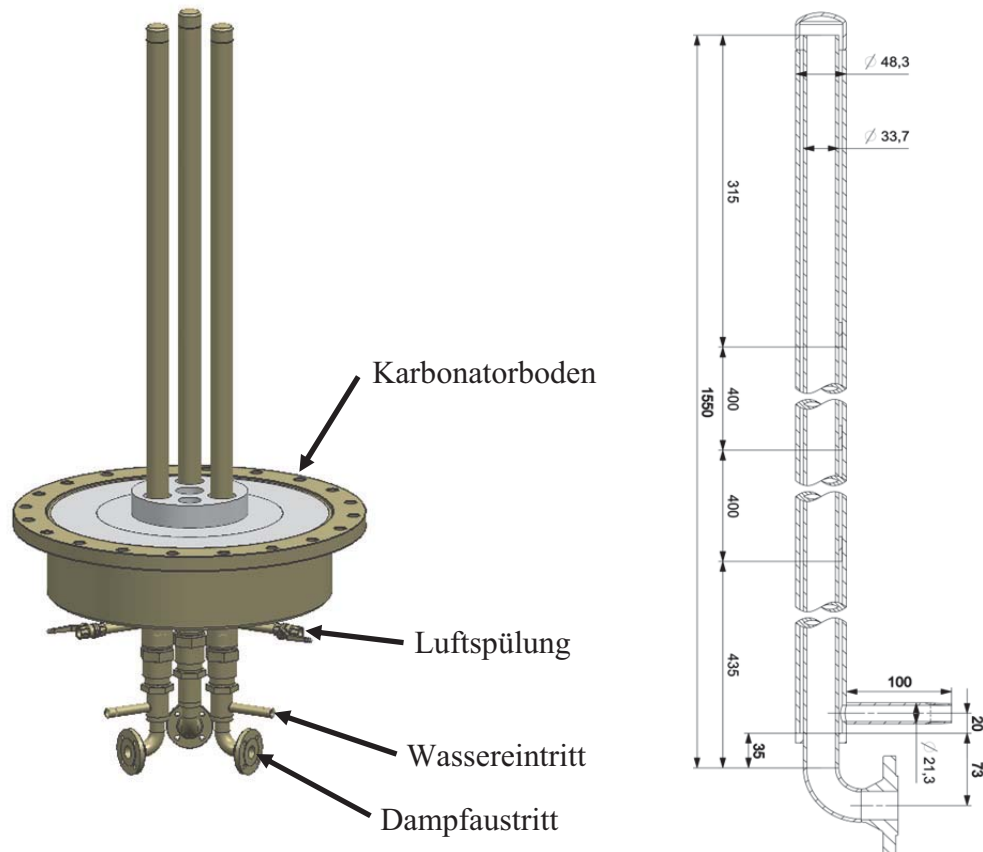


Abbildung 5-10 : Kühllanzen mit Maßen und Schnittdarstellung

Entsprechend der Reaktorkühlung der 1 MW_{th}-Versuchsanlage wird für die Auslegung der Kühllanzen ein Wärmeübergangskoeffizient von 150 W/m² K angenommen. Aus der maximalen Kühlleistung ergibt sich eine Gesamtkühlfläche von ca. 0,5 m², die über drei Lanzen mit einer Höhe von je 1,1 m realisiert wird. Das Wasser wird von unten dem äußeren Ringspalt zugeführt, strömt über die gesamte Länge der Lanze nach oben und verdampft. Der Wasserdampf wird danach wieder durch das innere Rohr nach unten abgeführt. Tabelle 5-3 fasst die Auslegungsdaten der Kühllanzen zusammen.

Tabelle 5-3 : Auslegungsdaten der Kühllanzen

Innenrohrdurchmesser	mm	33,7
Innenrohrwandstärke	mm	3,2
Außenrohrdurchmesser	mm	48,3
Außenrohrwandstärke	mm	4
Länge im Reaktor	m	1,1
Gesamtkühlfläche	m ²	0,5
Wärmeübergangskoeffizient	W/m ² K	150
Wasserdurchfluss	l/h	46

Eine automatische Wasseraufbereitung liefert vollentsalztes Wasser. Durch die Regelung des Wasserdurchflusses in den Kühllanzen wird unterschiedlich viel Wärme aus dem Karbonator ausgekoppelt, um die Auslegungstemperatur zu halten. Der entstehende Dampf wird danach mit Kühlwasser kondensiert und auf ca. 60 °C abgekühlt; das gekühlte Wasser wird in einem Tank gesammelt und durch eine Förderpumpe abgelassen.

5.2.5 Fluidisierungsdüsen

Nachdem das synthetische Rauchgas elektrisch vorgewärmt wurde, strömt es durch den Düsenboden in den Karbonator. Die Aufgabe des Düsenbodens einer Wirbelschicht ist es, das Fluidisierungsgas möglichst gleichmäßig über den Wirbelschichtquerschnitt zu verteilen, um einen guten Wirbelzustand des Bettmaterials und damit eine gute Durchmischung zu erhalten.

Der Düsenboden unterliegt während des Betriebes einer hohen mechanischen und thermischen Beanspruchung, deshalb muss er aus einem entsprechenden Werkstoff gefertigt werden. Die Ablagerung von Feststoff auf den Düsenköpfen sowie die mechanische Beanspruchung durch die Wirbelschicht kann zu Oberflächenkorrosion der Düsen führen [89]. Die thermischen Beanspruchungen werden durch das einströmende Gas in Grenzen gehalten, da das durchströmende Gas gleichzeitig als Kühlluft wirkt. Bei der Auslegung und Wahl des Düsenbodens müssen verfahrenstechnische, strömungstechnische und mechanische Kriterien berücksichtigt werden [90]. Weiterhin müssen die Gasaustritte der Düsen so

gestaltet werden, dass das Durchfallen von Partikeln in die Rohrleitung oder in den Luftverteiler verhindert wird.

Aufgrund der Bauformen lassen sich geschlossene und offene Düsenböden unterscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wird aufgrund von Erfahrungswerten aus der 1 MW_{th}-Anlage die geschlossene Ausführungsform eingesetzt.

Abbildung 5-11 zeigt den Düsenboden des Karbonators. Da etwas Feststoff durch die Düsen fallen kann, wird der Düsenboden so konstruiert, dass dieser Feststoff manuell über einen Kugelhahn entleert werden kann. Da das synthetische Rauchgas bis ca. 250 °C vorgewärmt wird, ist eine Isolierung der Rohrleitung vorgesehen.

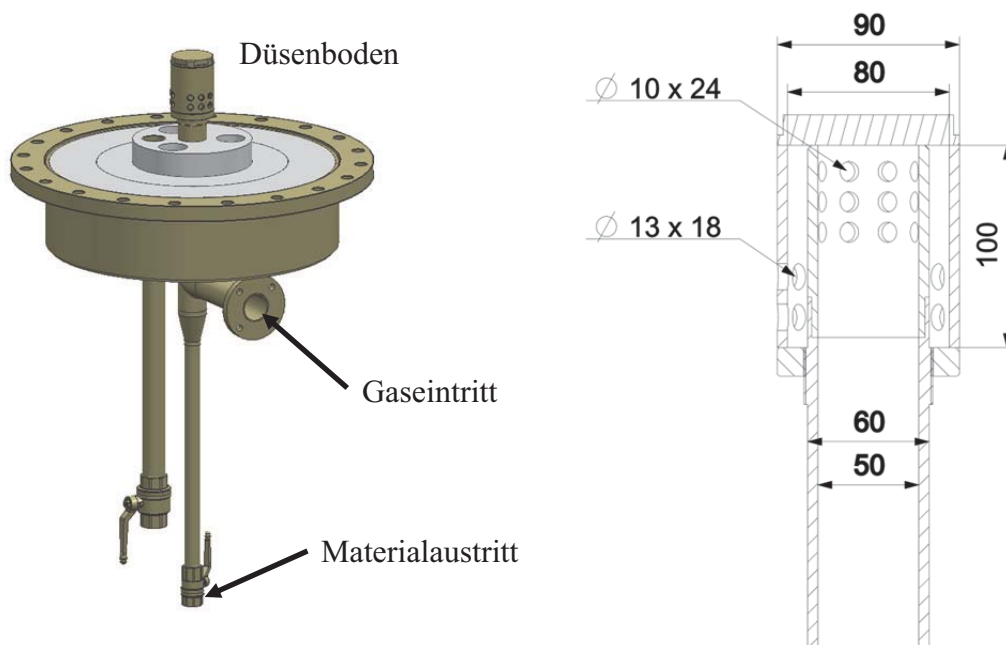


Abbildung 5-11 : Düsenboden des Karbonators

Im Allgemeinen wird der Druckverlust Δp_D in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit der Düsen u_g und der Dichte des Gases ρ_g und unter Verwendung eines Widerstandskoeffizienten ξ nach folgender Gleichung bestimmt.

$$\Delta p_D = \xi \cdot \frac{\rho_g \cdot u_g^2}{2} \quad (5.1)$$

Für die Ermittlung des Druckverlustes werden die Kennwerte entweder vom Hersteller angegeben oder experimentell ermittelt. Die Fluidisierungsdüsen sind aus einem Hochtemperaturwerkstoff gefertigt; in Tabelle 5-4 sind die zugehörigen Auslegungsparameter dargestellt.

Tabelle 5-4 : Auslegungsparameter für die Fluidisierungsdüsen

Material	-	Stahl 1.4841
Medium	-	CO ₂ + Luft
Gasmassenstrom	kg/h	510
Temperatur	°C	250
Gasdruck	bar	1,15
Volumenstrom	m ³ /h	620
Druckverlust	mbar	160
Widerstandskoeffizient	-	5

5.3 Indirekt befeuerter Kalzinator

Der indirekt befeuerte Kalzinator ist eine integrierte Prozesseinheit und besteht aus drei Hauptkomponenten:

- Kalzinator zur Freisetzung des CO₂
- Brennkammer zur Bereitstellung der Wärme
- Mittelwand zur Lagerung der Wärmerohre und zur räumlichen Abtrennung der Reaktoren

Beide Reaktoren sind als blasenbildende Wirbelschichtreaktoren ausgelegt. Abbildung 5-12 zeigt die Schnittdarstellung des Prozessteils. Die beiden Reaktoren (links: Kalzinator; rechts: Brennkammer) werden nebeneinander angeordnet und durch die Mittelwand voneinander getrennt. Aufbau und Funktionsweise des Prozessteils werden in den folgenden Kapiteln im Detail erläutert.

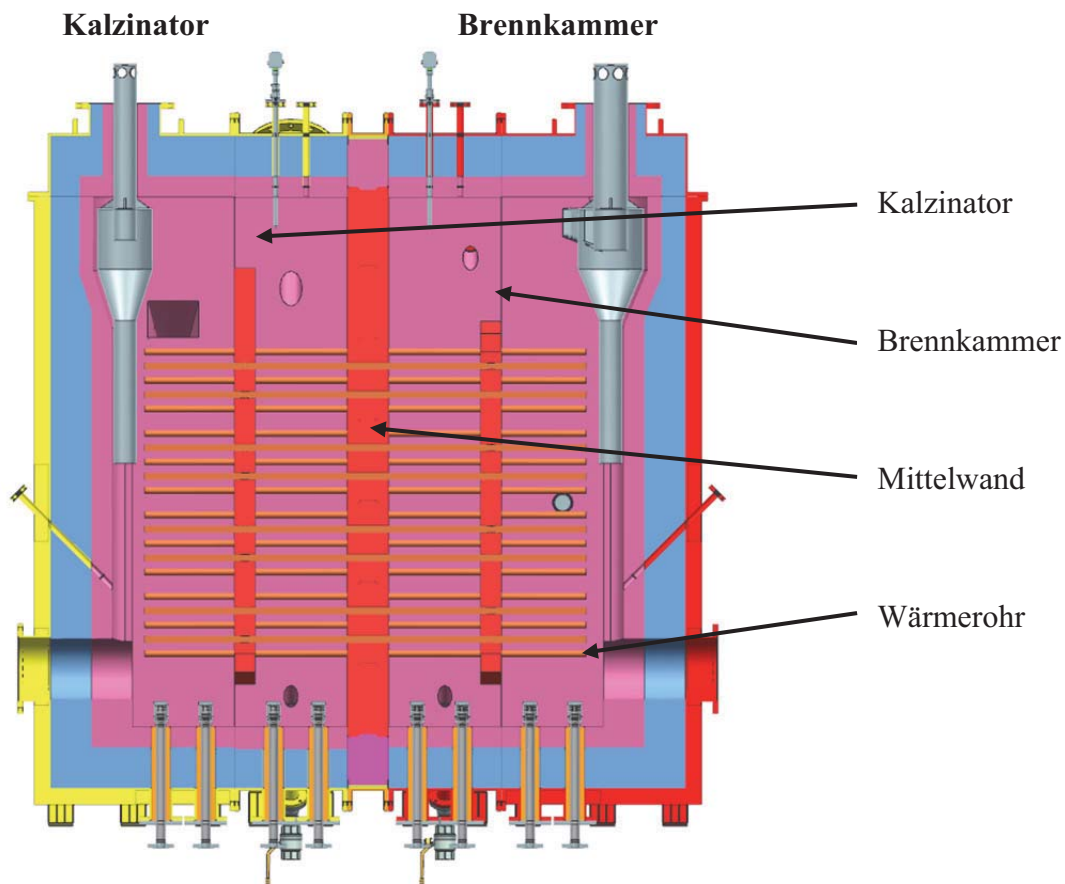


Abbildung 5-12 : Schnittdarstellung des Prozessteils

Der Reaktorraum ist dabei quaderförmig ausgeführt, wobei die Wärmerohre horizontal gelagert sind. Eine Eigenschaft der Konstruktion ist, dass die Reaktoren mit einer kleinen Querschnittsfläche und großer Höhe ausgeführt sind. Dadurch führt das bei der Kalzinierung freigesetzte CO_2 in Verbindung mit dem kleinen Querschnitt des Kalzinators in Form einer unterstützenden Selbstfluidisierung zu hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor.

Die Untersuchung der sogenannte „Selbstfluidisierung“ in einem indirekt beheizten Kalzinator wurde von FAU erfolgreich durchgeführt. Die Tests haben gezeigt, dass der Übergang von Festbett zu Wirbelschicht ohne mechanische Bewegung des Feststoffes und ohne externe Fluidisierungsmittel nur durch das im Reaktor freigesetzte Kohlenstoffdioxid möglich ist [91].

Das Prozessteil besteht aus sieben Einzelteilen, siehe Abbildung 5-13. Es ist feuerfest ausgemauert und besitzt einen Stahlmantel. Um den Anforderungen an Statik, Stabilität und

Ausdehnung gerecht zu werden, besteht der Stahlmantel aus 10 mm starkem Stahlblech. Ebenso sind die Verrippungen des Stahlgehäuses und die Flansche 20 mm dick mit einer Breite von 70 mm beziehungsweise 100 mm ausgeführt. Der Stahlmantel wird mittels Stahlträgern gelagert.

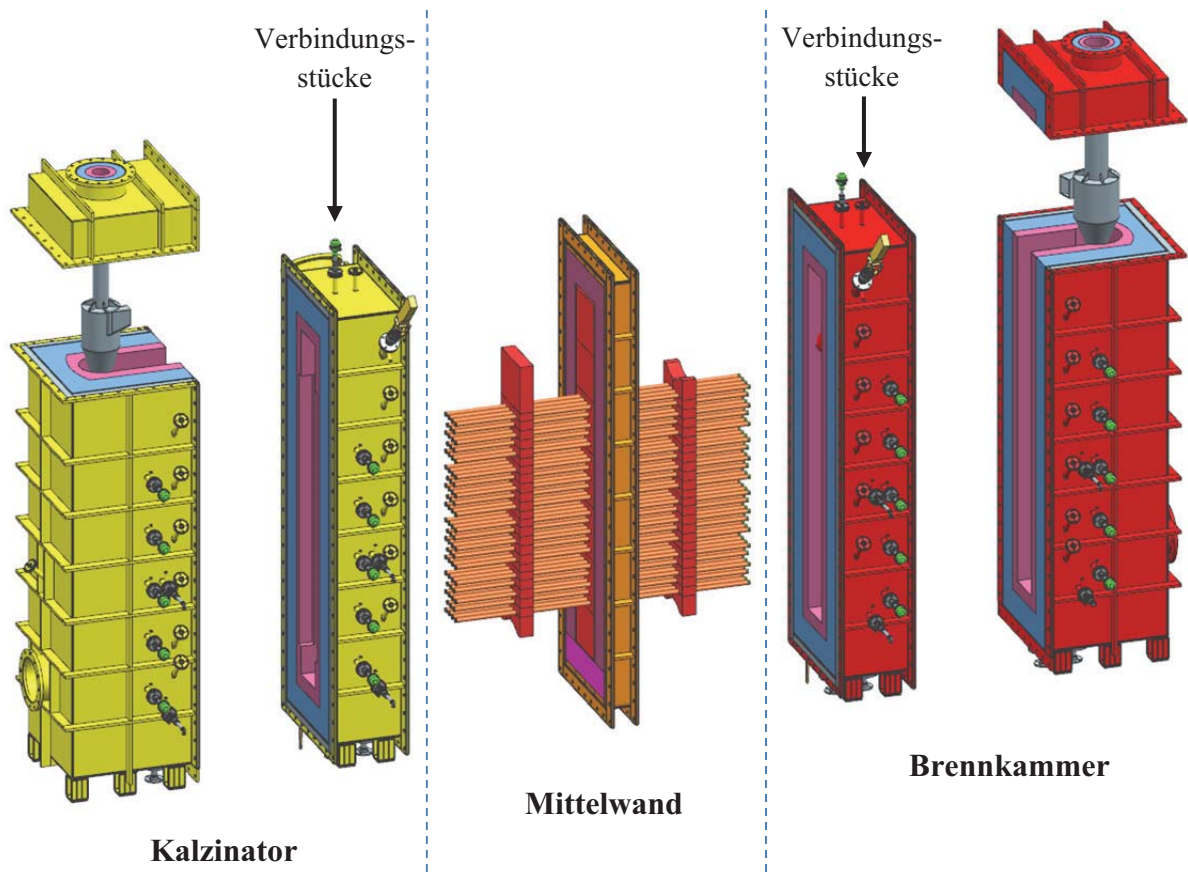


Abbildung 5-13 : Explosionsdarstellung des Prozessteils

Für den Zusammenbau des Prozessteils werden die beiden Verbindungsstücke zuerst an der Mittelwand montiert, anschließend werden die Wärmerohre in die Mittelwand integriert. Das Wärmerohrpaket wird auf beiden Seiten mit einer Struktur aus keramischen Formsteinen abgestützt. Die Brennkammer und der Kalzinator werden von außen mit den Verbindungsstücken verschraubt. Die internen Zyklonen sind an den Deckeln der Außenteile hängend befestigt; sie verbinden das System mit dem Abgasstrang.

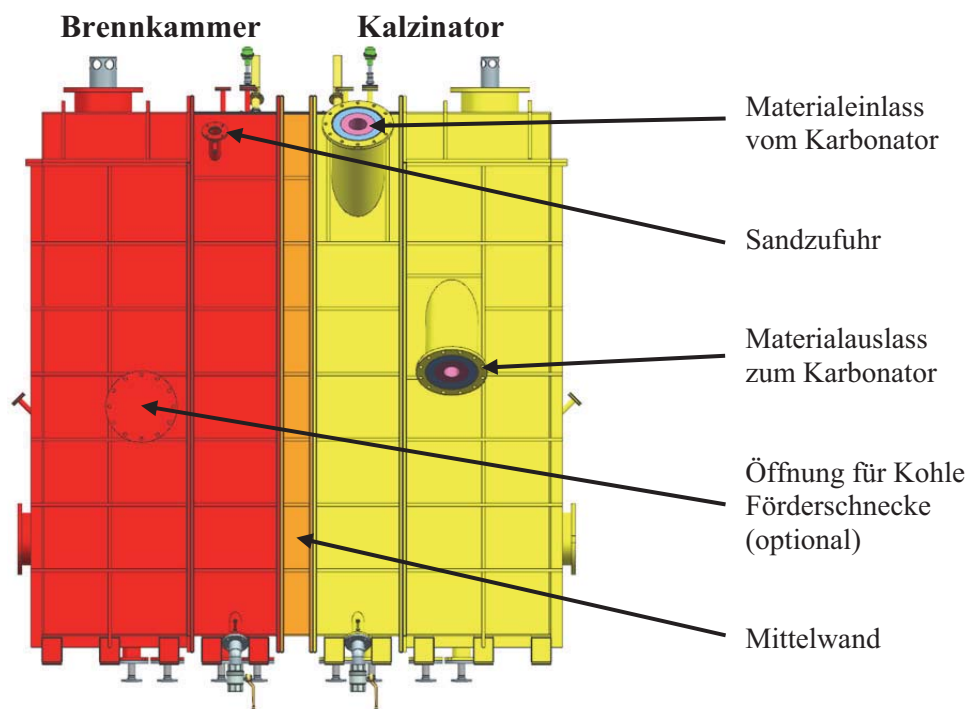


Abbildung 5-14 : Rückansicht von dem Prozessteil

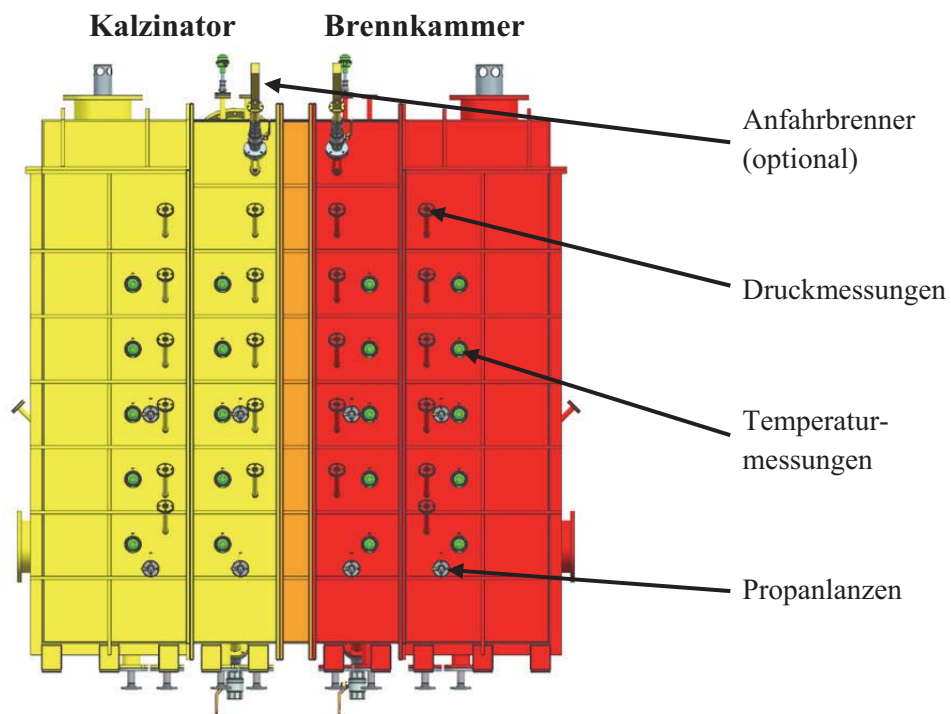


Abbildung 5-15 : Vorderansicht von dem Prozessteil

Abbildung 5-14 zeigt die Rückansicht von dem Prozessteil, welches eine Gesamthöhe von ca. 3,5 Metern und eine Breite von ca. 3,2 Metern aufweist. Der Materialeinlass und -auslass sowie die Sandzufuhr sind deutlich zu erkennen.

Abbildung 5-15 zeigt die Vorderansicht des Prozessteils. Insbesondere sind (im oberen Teil des Reaktors) Anfahrbrenner und Propanlanzen dargestellt. Die Druck- und Temperaturmessungen, die in Kapitel 5.10 erläutert werden, befinden sich ebenfalls auf dieser Seite.

5.3.1 Design des Kalzinators

Die Funktion des Kalzinators ist die CO₂-Freisetzung aus dem Sorbens. Das Kohlendioxid wird im Kalzinator durch eine starke endotherme chemische Reaktion des Kalksteins bei Temperaturen oberhalb 800 °C freigesetzt; der zur Reaktion notwendige Wärmebedarf wird durch Wärmerohre von der Brennkammer zugeführt. Die Auslegungstemperatur des Kalzinators liegt bei 900 °C. Dadurch wird die Kalzinierung bei einem hohen CO₂-Partialdruck durchgeführt. (erläutert in Kap. 2.2).

In Abbildung 5-16 ist der Aufbau des Kalzinators abgebildet. In der Mitte des Reaktors befindet sich eine Haltewand aus keramischen Formsteinen. Diese soll zum einen die Durchbiegung der Heatpipes vermindern und zum anderen bewirken, dass das Sorbens länger im Reaktor verweilt und homogener verteilt ist. Hierzu lenkt die Haltewand den Kalkstein U-förmig durch den Reaktor.

Zunächst werden die Feststoffe aus dem Karbonator durch eine Kopplung zur Oberseite (+2,15 m) des Kalzinators transportiert. In dem Kalzinator angelangt, werden die Feststoffe zuerst im Gegenstrom zur Fluidisierungsrichtung bewegt. Am Düsenboden angelangt, wechselt die Strömungsrichtung zu Gleichstrom und der Feststoff verlässt den Kalzinator wieder an der Oberseite (+1,91 m).

Beim Einlass kann die Partikelzufuhr punktuell erfolgen. Daher wird der rohrförmige Einlass mit einem 40-Grad-Winkel zur Vertikalen ausgeführt, wobei der innere Durchmesser 100 mm beträgt. Beim Auslass sollen die Partikel möglichst gleichmäßig aus der Wirbelschicht abgezogen werden, weshalb ein viereckiger und breiter Auslass vorgesehen wird. Die Abmessungen des Auslasses betragen $250 \times 180 \text{ mm}^2$. Dieser besitzt im Vergleich zum

Eingangsrrohr eine ca. 5,7-fach größere Fläche. Die Ein- und Auslassöffnungen sind so positioniert, dass die Wärmerohre immer mit Partikeln bedeckt sind.

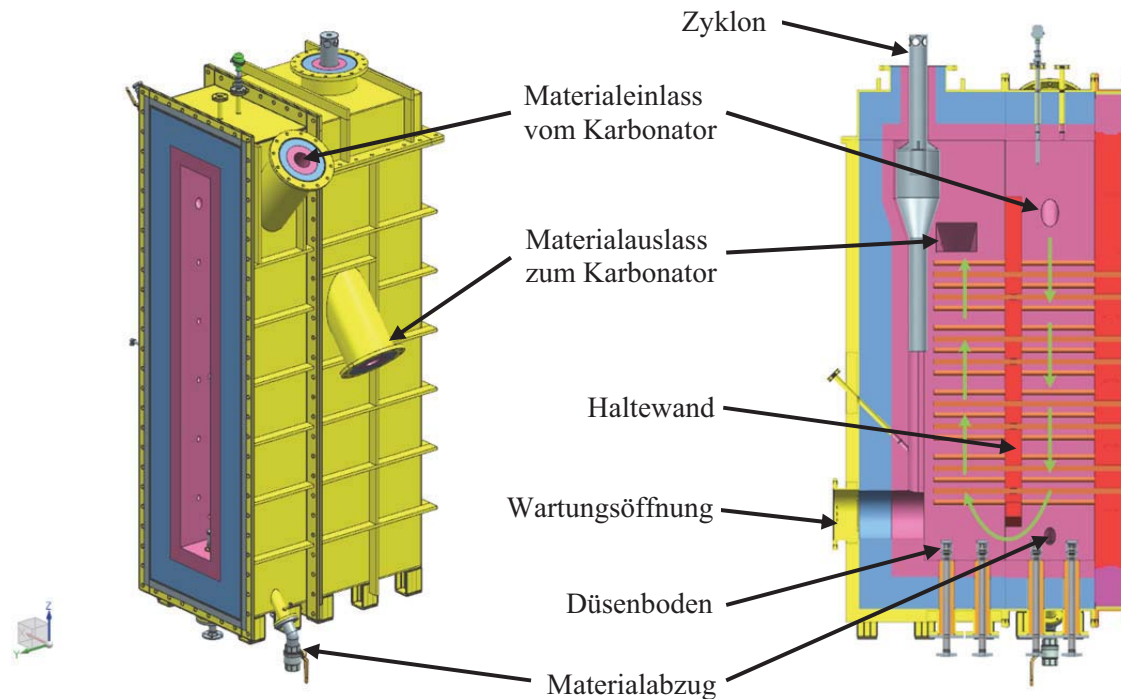


Abbildung 5-16 : Kalzinator mit Schnittdarstellung

Die durch Fluidisierung ausgetragenen Partikel werden über einen im Reaktor installierten Zyklon (Kap. 5.3.4) abgeschieden und wieder zurück in den Reaktor geführt. Unter dem Zyklon ist ein Druckluftstutzen positioniert, um die Feststoffströmung vom Zyklon in Richtung Materialabzug zu gewährleisten. Unter dem Reaktor ist eine Wartungsöffnung mit einem Durchmesser von 300 mm angebracht. Während des Anlagenbetriebes ist diese mit einem Blindflansch verschlossen, der eine Inspektion im kaltzustand auch ohne Demontage ermöglicht. Abbildung 5-17 zeigt die Vorderansicht der Wartungsöffnung. Darin sind die Wärmerohre, die Temperaturmessung, die Propanlanzen, der Düsenboden und die keramischen Ziegel zu erkennen.

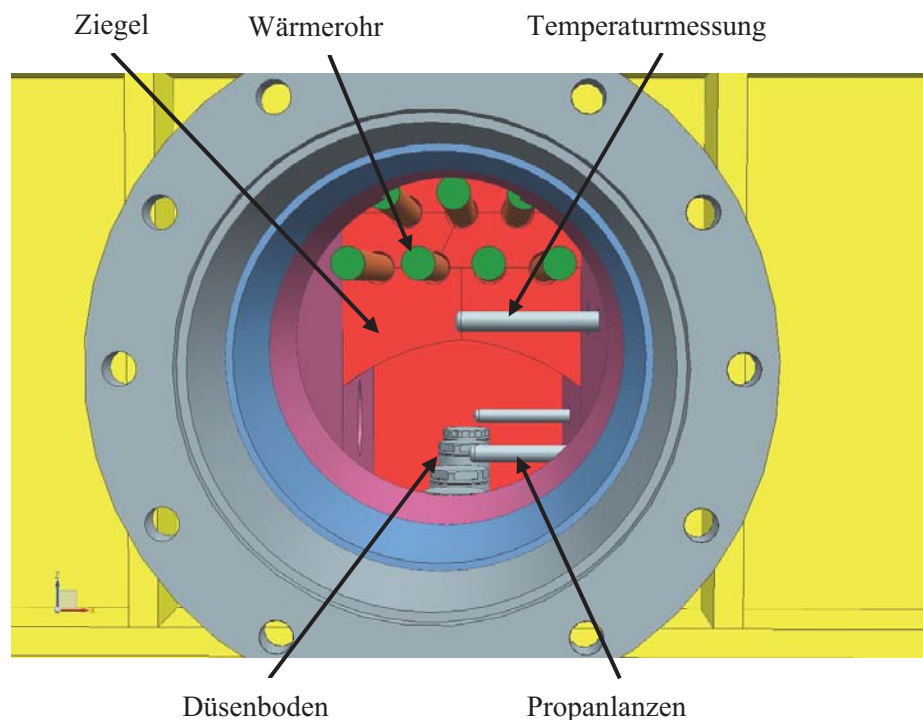


Abbildung 5-17 : Ansicht auf die geöffnete Wartungsöffnung

Die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} hängt von den Eigenschaften des Gases ab. Im Kalzinator wird, wie in Kapitel 4.1 erläutert, Luft als Fluidisierungsmittel verwendet, daneben wird eine erhebliche Menge an CO_2 bei der Kalzinierung freigesetzt. Durch die Eigenschaften des Luft- CO_2 -Gemisches ergibt sich eine Lockerungsgeschwindigkeit von 0,04 bis 0,06 m/s. Für eine thermische Leistung von 300 kW ist ein Feststoffmassenstrom zwischen 0,25 bis 0,45 kg/s notwendig, was einem spezifischen Feststoffstrom von 1,8 bis 3,2 kg/m²/s entspricht. Um den spezifischen Massenstrom zu gewährleisten, wird der Kalzinator mit einem Verhältnis von mindestens $2 - 3 u_0/u_{mf}$ fluidisiert. Dadurch beträgt die Gasgeschwindigkeit gemäß Auslegung im Kalzinator ca. 0,1 m/s im Unterbereich und ca. 0,5 m/s an der Bettoberfläche. Die Untersuchung des Kaltmodells zeigt, dass die Materialien auch bei geringer Fluidisierungsgeschwindigkeit sicher durch den Reaktor transportiert werden können [68]. Tabelle 5-5 fasst die grundlegenden Auslegungsparameter des Kalzinators zusammen.

Tabelle 5-5 : Auslegungsparameter des Kalzinators

Bettmaterial	-	CaCO ₃ / CaO
Innere Temperatur	°C	900
Höhe	m	1,93
Breite	m	0,3
Querschnittsfläche	m ²	0,285
Strömungsgeschwindigkeit	m/s	0,1 bis 0,5
Fluidisierungsmittel	-	Luft

Der Kalzinator ist dreischichtig ausgemauert: Die Schichten bestehen jeweils aus 108 mm Feuerfestbeton, 66 mm Feuerleichtstein und 126 mm Isolierstein. Abbildung 5-18 zeigt das Temperaturprofil der mehrschichtigen Wand; die Außentemperatur des Stahlmantels beträgt ca. 72 °C im Betrieb.

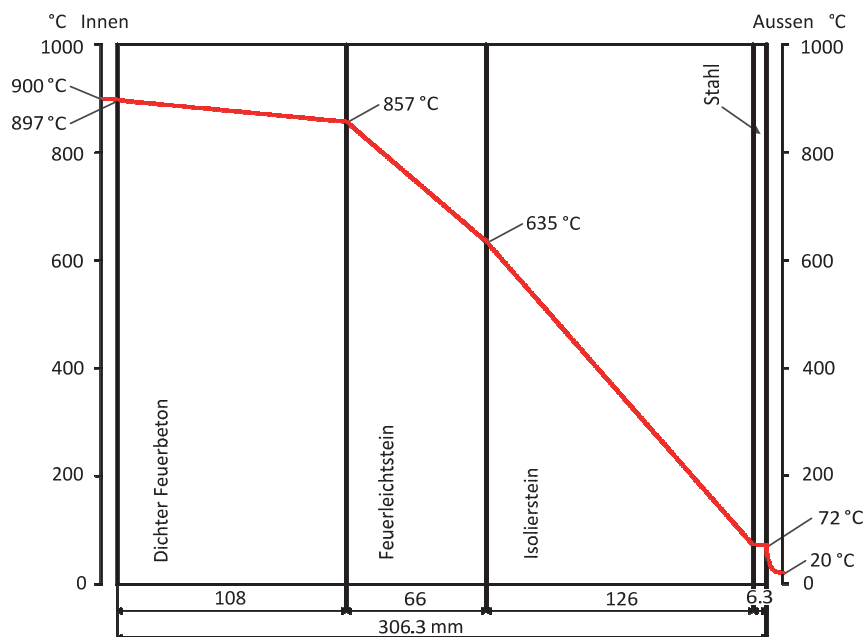


Abbildung 5-18 : Wärmedurchgang der Kalzinatorwand

5.3.2 Design der Brennkammer

Die Brennkammer ist die Wärmequelle der Versuchsanlage; sie ist als blasenbildende stationäre Wirbelschicht mit einer thermischen Leistung von ca. 300 kW ausgeführt. Als innerer Wärmeträger kommt Sand zum Einsatz. Die Regelung der Brennkammertemperatur erfolgt durch Variation des zugeführten Brennstoffmassenstromes.

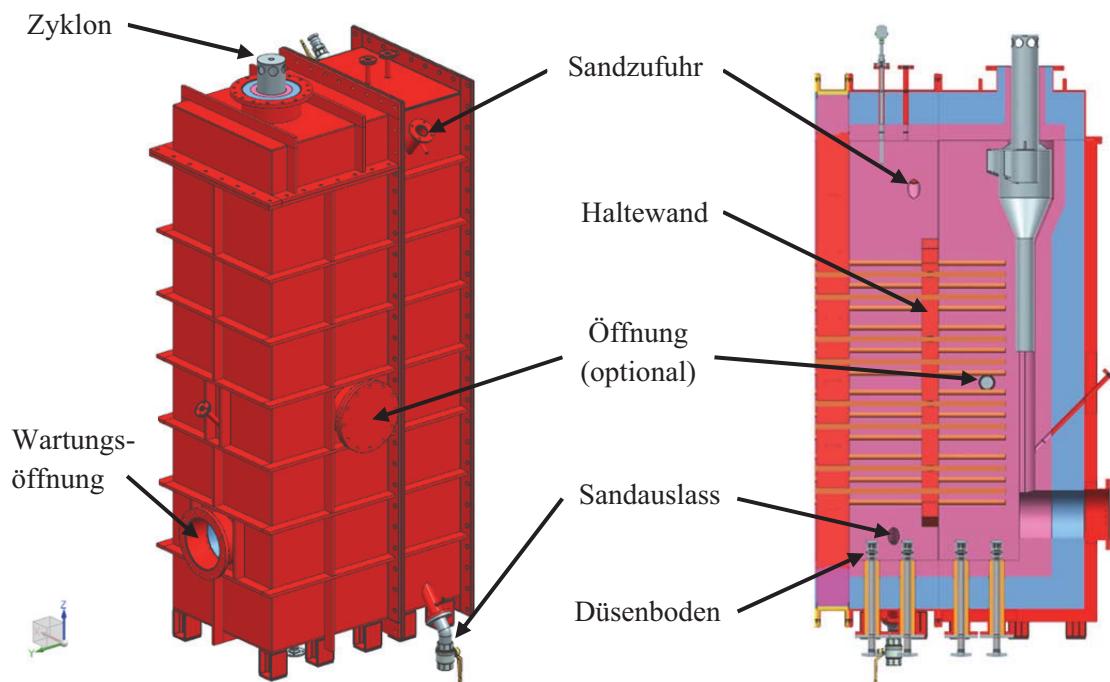


Abbildung 5-19 : Brennkammer mit Schnittdarstellung

Zur mechanischen Unterstützung der Wärmerohre befindet sich in der Mitte der Brennkammer eine Haltewand, deren Aufbau und Funktion der zuvor beschriebenen Haltewand des Kalzinators entspricht (siehe Abbildung 5-19).

Um eine optimale Wärmeübertragung vom inneren Bettmaterial auf die Wärmerohre zu gewährleisten, sollten alle Wärmerohre stets vollständig bedeckt sein. Da während des Betriebes der Anlage mit einem kleinen, aber kontinuierlichen Verlust an Bettmaterial zu rechnen ist, muss eine Versorgung mit frischem Sand sichergestellt werden. Hierfür befindet sich am oberen Ende der Brennkammer eine Öffnung zur Sandzugabe, die mit einem oberhalb der Brennkammer angeordneten Vorlagebehälter verbunden ist. Mithilfe einer

Differenzdruckmessung über die Brennkammerhöhe kann die Masse des im Bett befindlichen Materials bestimmt werden.

Auf der mittleren Brennkammerhöhe befindet sich eine Öffnung, die für zusätzliche Untersuchungen mit verschiedenen festen Brennstoffen (wie etwa Kohle oder Biomasse) reserviert ist. Diese Öffnung hat einen Durchmesser von 100 mm und bietet die Möglichkeit, eine Förderschnecke für feste Brennstoffe nachzurüsten. Im unteren Bereich der Brennkammer befindet sich eine Wartungsöffnung, welche die gleiche Funktion wie die bereits beschriebene Wartungsöffnung des Kalzinators besitzt.

Die Brennkammer ist für eine Betriebstemperatur von 1.000 °C ausgelegt, wobei kurzzeitige Spitzentemperaturen von bis zu 1.200 °C beherrscht werden müssen. Für die Aufheizung der Brennkammer sind ein Anfahrbrenner im oberen Teil des Reaktors sowie vier Propanlanzen im Bett vorgesehen. Der Aufbau und die Integration der Propanlanzen werden ausführlich im Kapitel 5.3.6 erläutert.

Die Brennkammer wird mit einer Leistung von 300 kW_{th} ausgelegt. Als Brennstoff kommt Propan mit einem Heizwert von 46,3 MJ/kg zum Einsatz. Für die Verbrennung von Propan wird ein Luftüberschuss von 1,2 angenommen. Aus diesen Vorgaben ergeben sich Strömungsgeschwindigkeiten vor bzw. nach der Verbrennung von ca. 1 m/s bzw. ca. 2 m/s. Die Auslegungsparameter der Brennkammer sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Die Lockerungsgeschwindigkeit liegt bei ca. 0,16 m/s.

Tabelle 5-6 : Auslegungsparameter der Brennkammer

Thermische Leistung	kW	300
Bettmaterial	-	Sand
Innere Temperatur	°C	1000
Höhe	m	1,93
Breite	m	0,3
Querschnittfläche	m ²	0,285
Strömungsgeschwindigkeit	m/s	1 bis 2
Luft	kg/h	442
Propan	kg/h	23

Aufgrund der unterschiedlichen Feststoffdichte in Kalzinator und Brennkammer entsteht eine Druckdifferenz zwischen den Reaktoren von bis zu 100 mbar. Diese Druckdifferenz hat möglicherweise einen negativen Einfluss auf die Dichtigkeit der Mittelwand, wobei die Abdichtung der Wärmerohrdurchführung die Schwachstelle darstellt. Aus diesem Grund ist die Brennkammer auch für den Betrieb mit CaO ausgelegt, da sich im Kalzinator überwiegend CaO (> 99 %) befindet. Somit gleichen sich im Betrieb die CaO-Massen des Inventars an und die Druckdifferenz sinkt signifikant. Alternativ können in der Brennkammer auch beliebige Mischungsverhältnisse von Sand und CaO gewählt werden.

Da die Auslegungstemperatur der Brennkammer um 100 K höher als die des Kalzinators ist, wird das gleiche Mauerungskonzept wie im Kalzinator verwendet. Abbildung 5-20 stellt das Temperaturprofil der Brennkammer dar; die Stahlmanteltemperatur wurde zu 77 °C ermittelt.

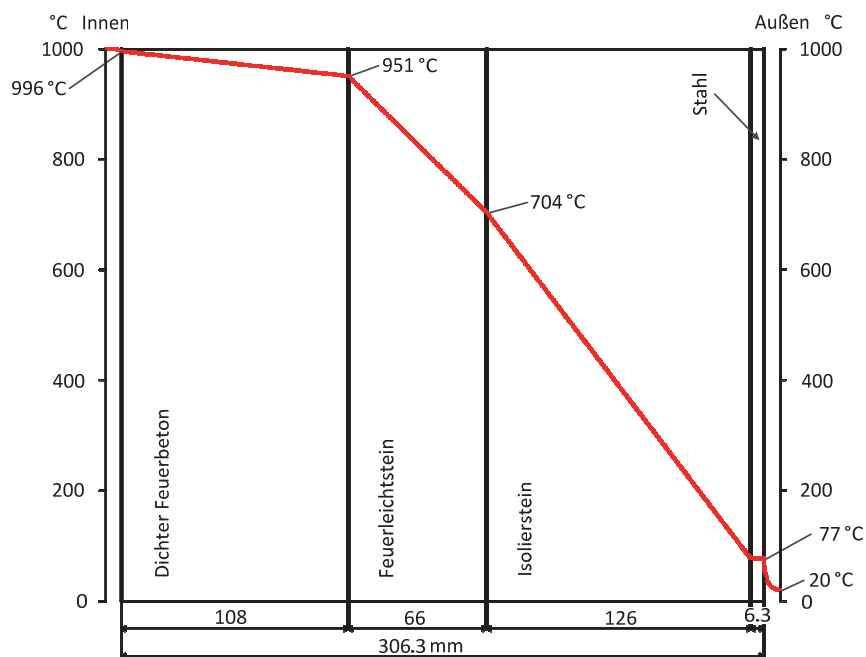


Abbildung 5-20 : Wärmedurchgang der Brennkammerwand

5.3.3 Mittelwand

Zwischen Kalzinator und Brennkammer befindet sich eine Mittelwand. Die notwendige Wärmemenge wird von der Brennkammer mittels Wärmerohren, welche in der Mittelwand gelagert werden, zur Aufheizung und Kalzinierung des Sorbens in den Kalzinator übertragen.

Neben der Lagerung der Wärmerohre hat die Mittelwand weitere Funktionen, sie dient als Verbindung und stellt die räumliche Trennung zwischen Kalzinator und Brennkammer sicher. Abbildung 5-21 (A) zeigt die Mittelwand und die Anordnung der verbauten Wärmerohre.

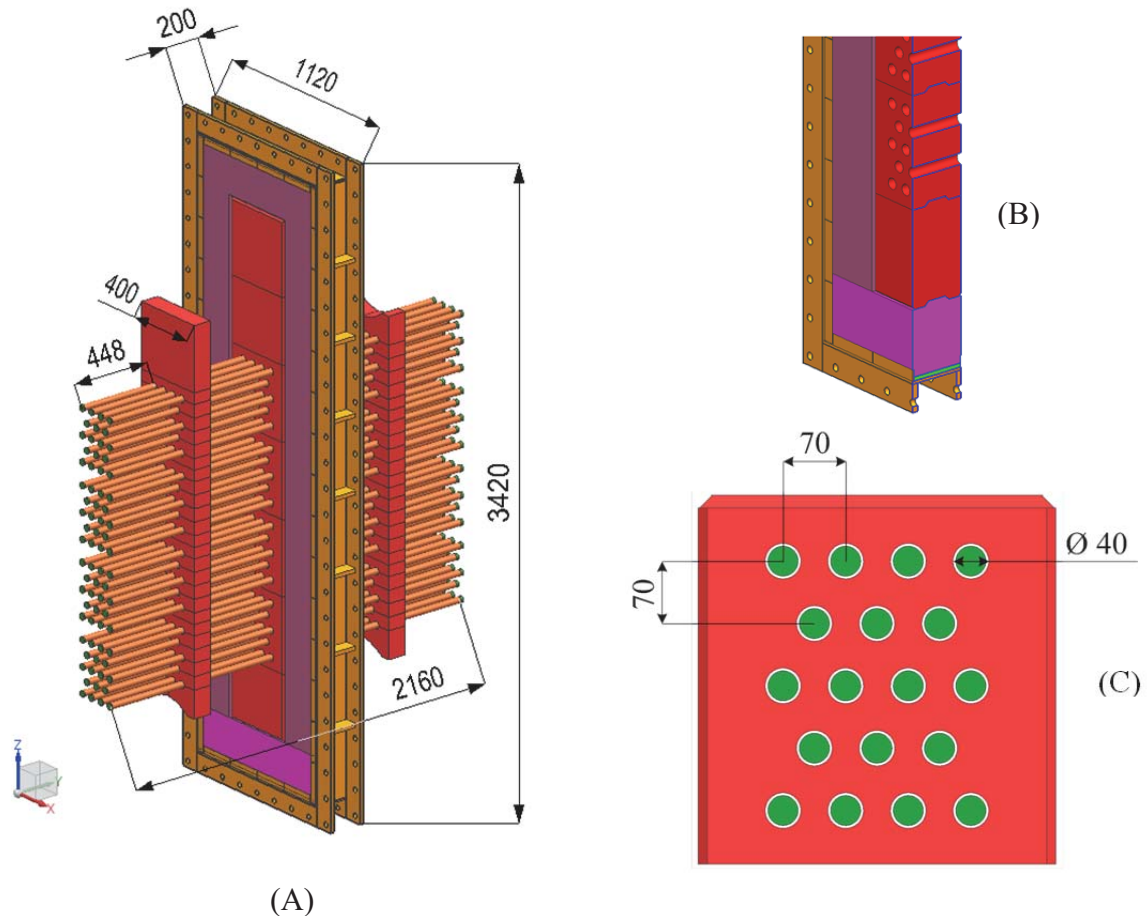


Abbildung 5-21 : Mittelwand und Anordnung der Wärmerohre

Die Mittelwand besteht aus keramischen Formsteinen, die von einer Schicht aus Hochtemperaturbeton umgeben sind. Die einzelnen keramischen Formsteine sind untereinander mit einem Feder-Nut-System verbunden. Abbildung 5-21 (B) zeigt eine Schnittdarstellung durch die Formsteine, in denen Löcher mit einem Durchmesser von je 40 mm für die Wärmerohre vorgesehen sind. Die Mittelwand hat eine Dicke von 200 mm, sodass die Wärmerohre – Gesamtlänge 2.200 mm – im kalten Zustand jeweils 1.000 mm in jeden Reaktor hineinragen. Als Dichtmittel zwischen Formstein (Ø 40 mm) und Wärmerohr (Ø 33,7 mm) dient eine keramische Paste, welche die Aufgabe hat, die thermischen

Ausdehnungen der Wärmerohre zu kompensieren und gleichzeitig beide Reaktoren gasdicht zu trennen, um einen Leckagegasstrom zu verhindern.

In Kapitel 5.1 wurden die eingesetzten Wärmerohre bereits vorgestellt. Die versetzte Anordnung wird bevorzugt, da für die Auslegung der Anlage die Durchmischung der Partikel und besonders die Wärmeübertragung im Vordergrund stehen. Die 72 Wärmerohre werden in vier Wärmerohrpakete mit je 18 Rohren aufgeteilt. Ein Wärmerohrpaket besitzt drei Reihen mit je vier Rohren und zwei Reihen mit je drei Rohren. Abbildung 5-21 (C) stellt eines der Wärmerohrpakete dar.

Der vertikale Reihenabstand und der horizontale Abstand von Rohrmitte zu Rohrmitte beträgt 70 mm, was ungefähr dem doppelten Wärmerohrdurchmesser entspricht. Die sehr dichte Anordnung der Wärmerohre stört die Partikelbewegung im Reaktor und folglich sinken Durchmischung und Wärmeübergangskoeffizient. Jedoch wird dieser Effekt in der Regel durch die größere Anzahl an Rohren pro Fläche mehr als kompensiert [92].

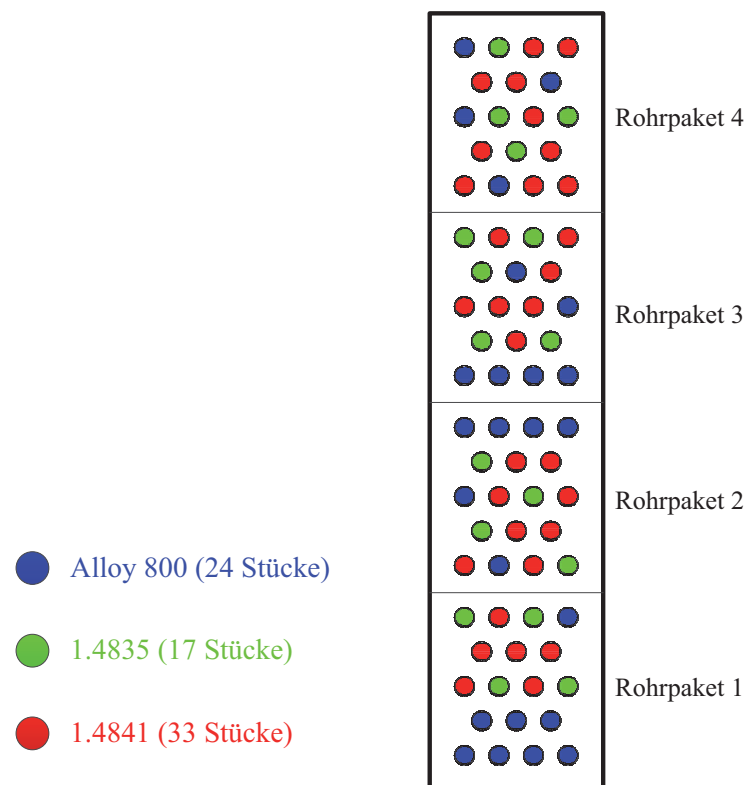


Abbildung 5-22 : Wärmerohrverteilung

Die aus drei verschiedenen Rohrmaterialien gefertigten Wärmerohre werden in der Versuchsanlage hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht; zu diesem Zweck besitzt jedes Wärmerohr eine eigene Seriennummer. Die Wärmerohre sind ungleichmäßig verteilt, um die Funktionsfähigkeit der verschiedenen Materialien für diese spezielle Anwendung zu untersuchen (siehe Abbildung 5-22).

5.3.4 Zyklon

Zur Abscheidung des aus dem Prozessteil ausgetragenen Feststoffes sind zwei interne Zyklone verbaut. Diese Bauart hat mehrere Vorteile:

- Kosteneffizienz, da keine zusätzliche Mauerung oder Isolierung benötigt wird. Des Weiteren entfallen Stützen und Halterung des Zyklons.
- Kompaktheit
- Vermeidung von Wärmeverlusten

Als Nachteil muss genannt werden, dass der interne Zyklon Bauraum im Reaktor einnimmt und daher der Reaktor etwas größer ausgelegt werden muss. Da die Temperatur dauerhaft und ständig 900 °C bzw. 1.000 °C beträgt, wird der Zyklon aus hochtemperaturbeständigem Stahl 1.4845 aufgebaut. Die internen Zyklone sind hängend an den Deckeln der Außenteile befestigt (siehe Abbildung 5-23). Der interne Zyklon in der Brennkammer ist ähnlich aufgebaut.

Zur Befestigung wird das Auslassrohr des Zyklons durch eine vorgesehene Öffnung geführt und an eine Stahlplatte angeschweißt; der Deckel des Kalzinators wird über einen Gegenflansch am Kühlsystem (siehe Kap. 5.7) fixiert. Zwischen den beiden Flanschen wird ein hochtemperaturfestes Dichtungsmaterial eingefügt, um die vollständige Abdichtung zu garantieren.

Im oberen Bereich des Auslassrohres sind Öffnungen im Rohrmantel vorgesehen, siehe Kapitel 5.7. Diese ermöglichen eine intensive Durchmischung des heißen Rauchgases mit der Kühlluft und somit eine effizientere Wärmeübertragung zwischen beiden Medien. Zusätzlich befindet sich eine Öffnung am oberen Bereich des Auslassrohres, die die Messung der realen Zusammensetzung des Rauchgases vor der Verdünnung mit Kühlluft ermöglicht. Tabelle 5-7 fasst die Auslegungsparameter der internen Zyklone zusammen.

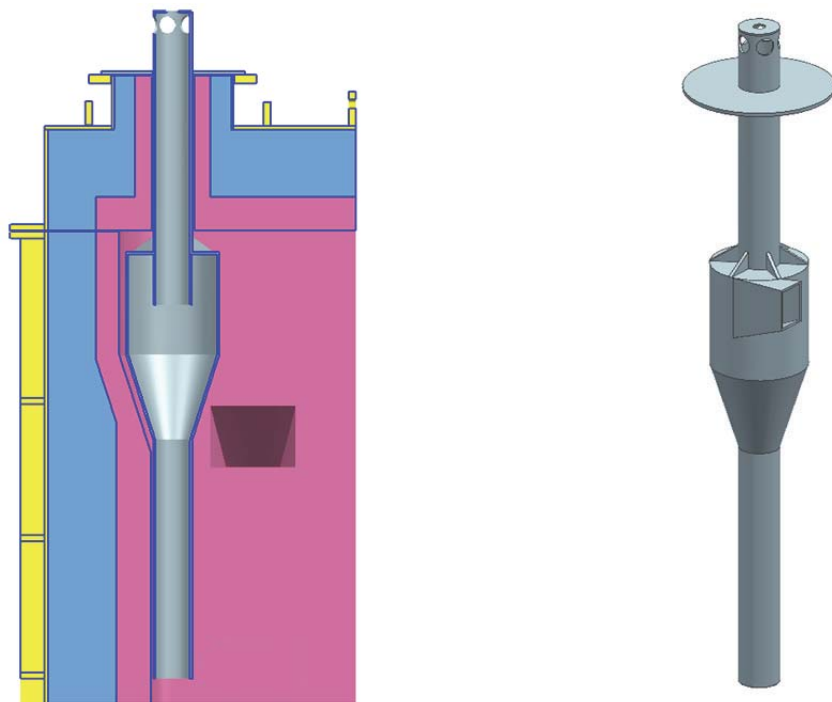


Abbildung 5-23 : Interne Zyklone des Kalzinators

Tabelle 5-7 : Auslegungsparameter der internen Zyklone

	Kalzinator	Brennkammer
Werkstoff	1.4845	1.4845
Gesamtlänge	ca. 1950 mm	ca. 1950 mm
Außendurchmesser	273 mm	323,9 mm
Eintrittskanal	110 × 80 mm ²	129 × 109 mm ²
Gasaustritt	Ø 114,3 mm	Ø 168,3 mm
Feststoffaustritt	Ø 114,3 mm	Ø 114,3 mm
Betriebstemperatur	900 °C	1000 °C
Betriebsdruck	-20 mbar bis +20 mbar	-20 mbar bis +20 mbar

5.3.5 Düsenboden

Die gleichmäßige Fluidisierung des Feststoffbettes im Prozessteil erfolgt über einen geschlossenen Düsenboden. Dieser ist bereits in Kapitel 5.2.5 vorgestellt worden. In beiden

Reaktoren des Prozessteils werden je vier Düsen linear angeordnet. Abbildung 5-24 zeigt die Anordnung der Düsen.

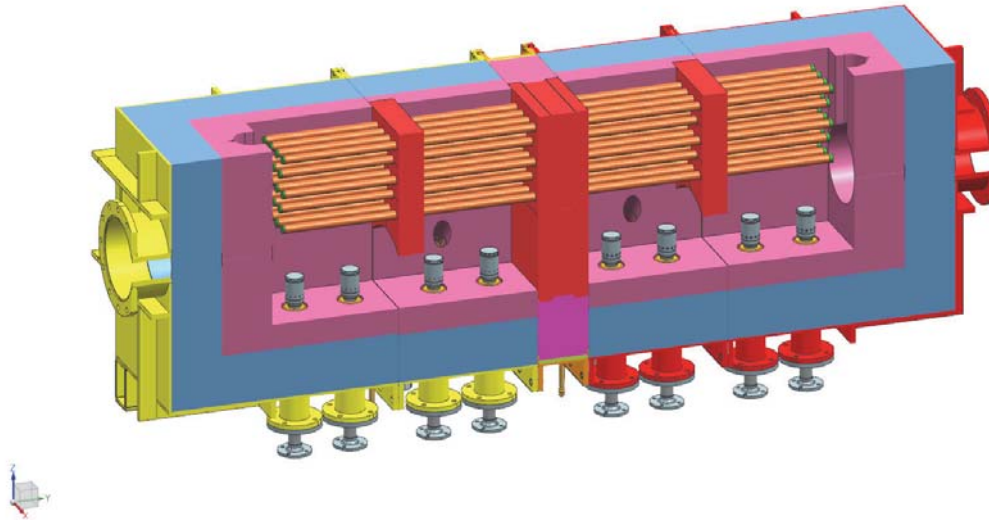


Abbildung 5-24 : Düsenboden des Prozessteils

Die Fluidisierungsluft wird mit ca. 550 °C durch den Düsenboden in den Reaktor geführt, dementsprechend werden die Düsen aus Hochtemperaturstahl 1.4841 gefertigt. Die Montage erfolgt von unten in die Reaktoren. Der Abstand zwischen den Düsen beträgt 220 mm, der Abstand der Düsenköpfe zu den Wärmerohren beträgt 200 mm. Tabelle 5-8 fasst die Auslegungsdaten der Düsenböden des Prozessteils zusammen.

Tabelle 5-8 : Auslegungsdaten der Düsenböden des Prozessteils

	Kalzinator	Brennkammer
Material	Stahl 1.4841	Stahl 1.4841
Medium	Luft	Luft
Gasmassenstrom	ca. 200 kg/h	ca. 500 kg/h
Temperatur	550 °C	550 °C
Gasdruck	1,2 bar	1,2 bar
Volumenstrom(550 °C, 1,2 bar)	ca. 390 m ³ /h	ca. 980 m ³ /h
Druckverlust	150 mbar	100 mbar

5.3.6 Brenner und Propanlanzen

Für das Aufheizen der Anlage stehen drei verschiedene Wärmequellen zur Verfügung:

- Gasvorwärmung
- Anfahrbrenner
- Propanlanzen

Die Fluidisierungsluft von jedem Reaktor wird mittels elektrischer Strömungserhitzer (Kap. 5.6) vorgewärmt. Außerdem sind Kalzinator und Brennkammer jeweils mit einem Anfahrbrenner und vier Propanlanzen ausgestattet (siehe Abbildung 5-25). Der Anfahrbrenner wird ebenfalls mit Propan betrieben und wird vorwiegend zum Aufheizen des Reaktors benötigt.

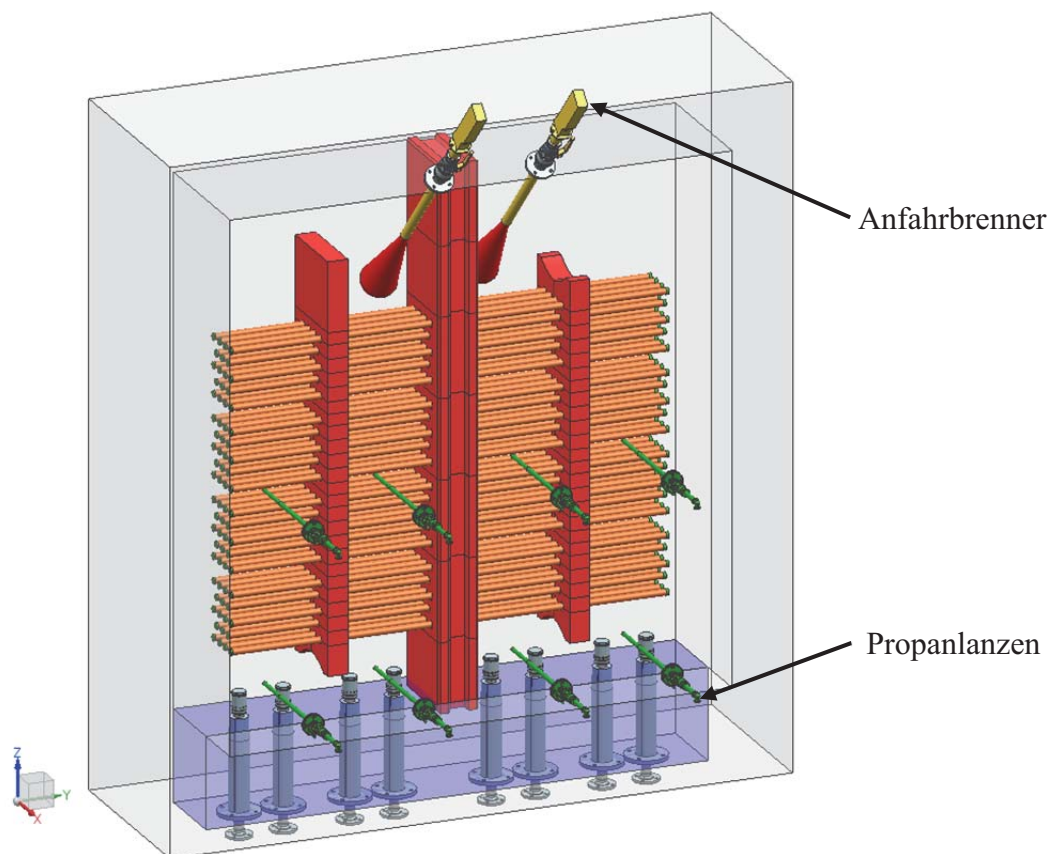


Abbildung 5-25 : Anfahrbrenner und Propanlanzen

Die Anfahrbrenner haben eine thermische Leistung von 120 kW und sind auf die Oberfläche des Feststoffbettes ausgerichtet. Die Propanlanzen haben eine thermische Leistung von 150 kW und sind zwischen dem zweiten und dritten Wärmerohrpaket sowie unten zwischen Düsen angeordnet, um eine maximale Wärmefreisetzung in der dichten Phase des Wirbelbettes zu garantieren.

Beim Anfahren werden die Reaktoren zunächst durch das vorgewärmte Fluidisierungsgas erwärmt. Die Anfahrbrenner werden erst gestartet, wenn die Abgastemperatur über 150 °C oder die Innentemperatur der Reaktoren über 250 °C ist. Diese Grenzwerte sollen eine Kondensation von Wasser verhindern. Wenn die Temperatur oberhalb 500 °C steigt, kann der Anfahrbrenner abgeschaltet werden und die Propanlanzen können in Betrieb gehen (Zündtemperatur von Propan: in etwa 470 °C bei Atmosphärendruck). Danach werden Brennkammer und Kalzinator bis zu einer Auslegungstemperatur von 950 bis 1.000 °C bzw. 850 bis 900 °C durch die Propanlanzen erhitzt, was mehrere Stunden dauern kann. Der Karbonator wird durch die Gasvorwärmer und den zirkulierenden Feststoff erwärmt. Bei einer hohen Massenzirkulation zwischen den Reaktoren kann das Aufheizen des Karbonators beschleunigt werden.

Um das Propan möglichst vollständig zu verbrennen, ist die Einhaltung eines bestimmten Luftüberschusses erforderlich. Je nach O₂-Konzentration im Rauchgas der Brennkammer wird die zuzuführende Luftmengen geregelt und ein entsprechender Luftüberschuss ($\lambda = 1,2$) eingestellt. Die Leistung wird über den Propanmassenstrom geregelt.

5.4 Kopplungskomponenten

Um Material zwischen den beiden Reaktoren austauschen zu können, kommen Kopplungskomponenten zum Einsatz. Als Kopplungen werden in der Versuchsanlage zwei verschiedene Aggregate eingesetzt, ein L-Valve und ein Loop Seal. Das L-Valve transportiert das Material vom Karbonator zum Kalzinator. Als Rücklauf wird ein Loop Seal eingesetzt, das den Druckabschluss zwischen Kalzinator und Karbonator sicherstellt.

5.4.1 L-Valve Karbonator-Kalzinator

Um Material vom Karbonator zum Kalzinator zu transportieren wird ein unterhalb des Zyklons angeordnetes L-Valve eingesetzt. Abbildung 5-26 zeigt schematisch der Aufbau des L-Valves.

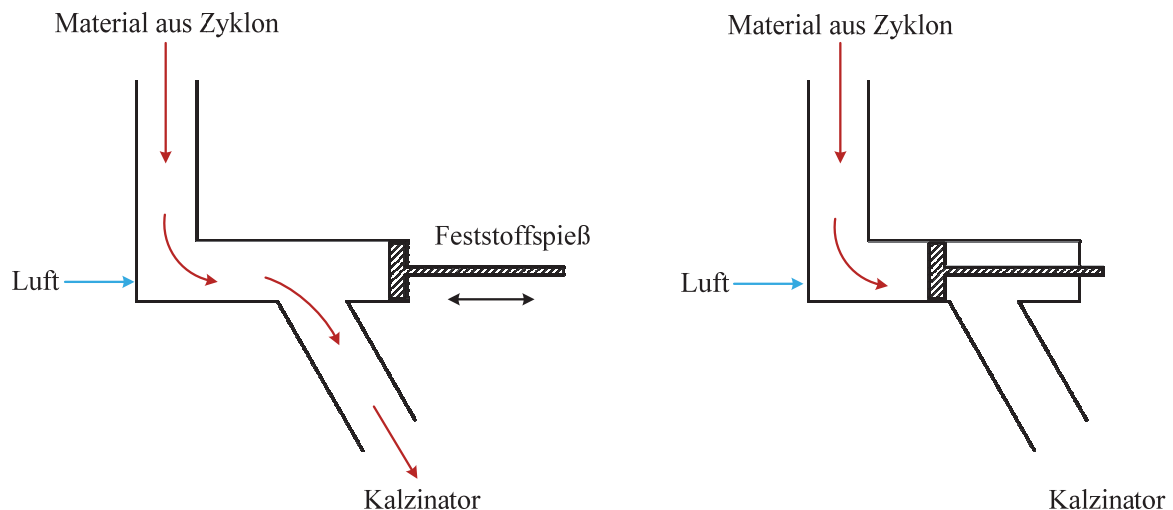


Abbildung 5-26 : Einfache Darstellung des L-Valves mit Feststoffspieß

Das L-Valve wird am Übergang der Standpipe horizontal durch Druckluft fluidisiert. Der Feststoffmassenstrom wird über die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Aggregat eingestellt: je größer die Gasgeschwindigkeit im L-Valve ist, desto höher der transportierte Massenstrom. Der Massenstrom hängt außerdem von den Druckverhältnissen der beiden Reaktoren ab. Beim Einsatz des L-Valves zur Kopplung der Reaktoren muss manuell nachgeregt werden, was einen Nachteil der gewählten Ausführung darstellt.

Der Vorteil dieser Lösung ist im Gegenzug, dass das Bauteil im Vergleich zu einer Förderschnecke einen geringeren Raumbedarf aufweist und einfacher aufgebaut ist. Das L-Valve ist aus hochtemperaturfestem Stahl (1.4845) gefertigt, da die Temperaturen 650°C nicht überschreiten.

An der gegenüberliegenden Seite der Standpipe ist ein Feststoffspieß in das L-Valve eingebaut. Mithilfe dieses Spießes kann der Massenstrom weiter eingestellt und Rückströmungen können unterdrückt werden. In Abbildung 5-26 ist sowohl der vollständig

geöffnete als auch der mithilfe des Spießes vollständig geschlossene Zustand des L-Valves dargestellt.

Abbildung 5-27 stellt den Übergang zwischen L-Valve und Kalzinator in einer Schnittdarstellung dar.

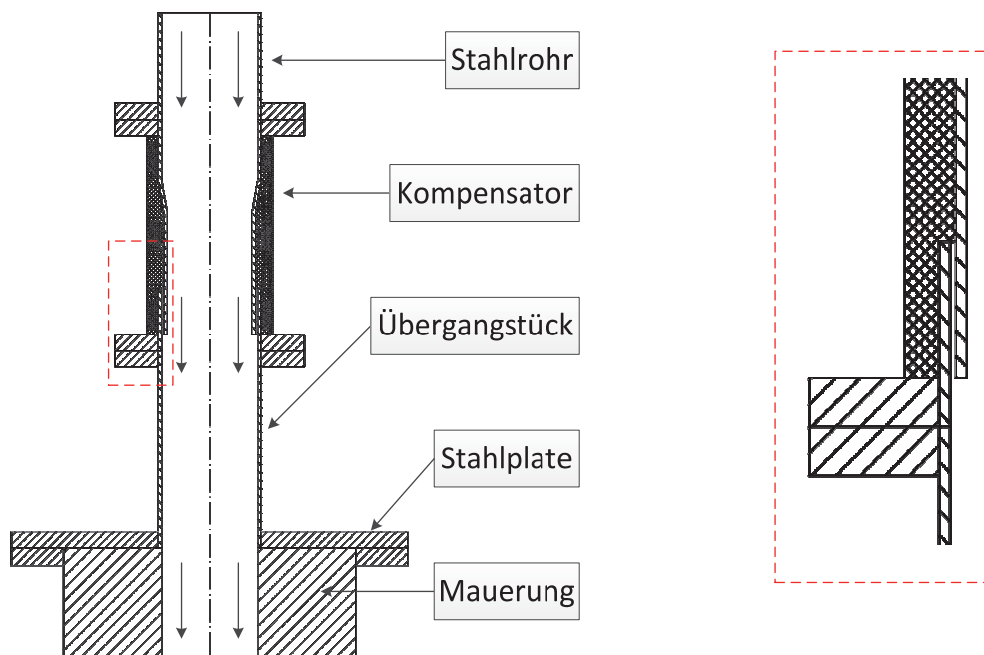


Abbildung 5-27 : Verbindung zwischen L-Valve und Kalzinator

Das Stahlrohr vom L-Valve und das Übergangstück sind durch einen Hochtemperaturkompensator verbunden. Der Kompensator besteht aus einem Innenführungsrohr, einem Tauchrohr und einem flexiblen Wellrohr. Der Kompensator kann axiale und geringe laterale Lageänderungen aufnehmen. Das Übergangsstück verbindet den Kompensator mit dem feuerfest ausgemauerten Bauteil des Kalzinators. Es besteht aus einem Rohr, welches mit einem Normflansch (Richtung Kompensator) bzw. mit einer Stahlplatte (Richtung Kalzinator) versehen ist. Diese Stahlplatte wird danach mit entsprechender Dichtung an den Reaktorflansch angeschraubt. Das komplette Rohr, bestehend aus Übergangsstück, Kompensator und Stahlrohr (siehe Abbildung 5-27), ist wärmeisoliert.

5.4.2 Loop Seal Kalzinator-Karbonator

Zum Transport des kalzinierten Materials vom Kalzinator in den Karbonator wird ein Loop Seal eingesetzt (siehe Kapitel 5.2.3). Abbildung 5-28 zeigt den schematischen Aufbau des Loop Seals.

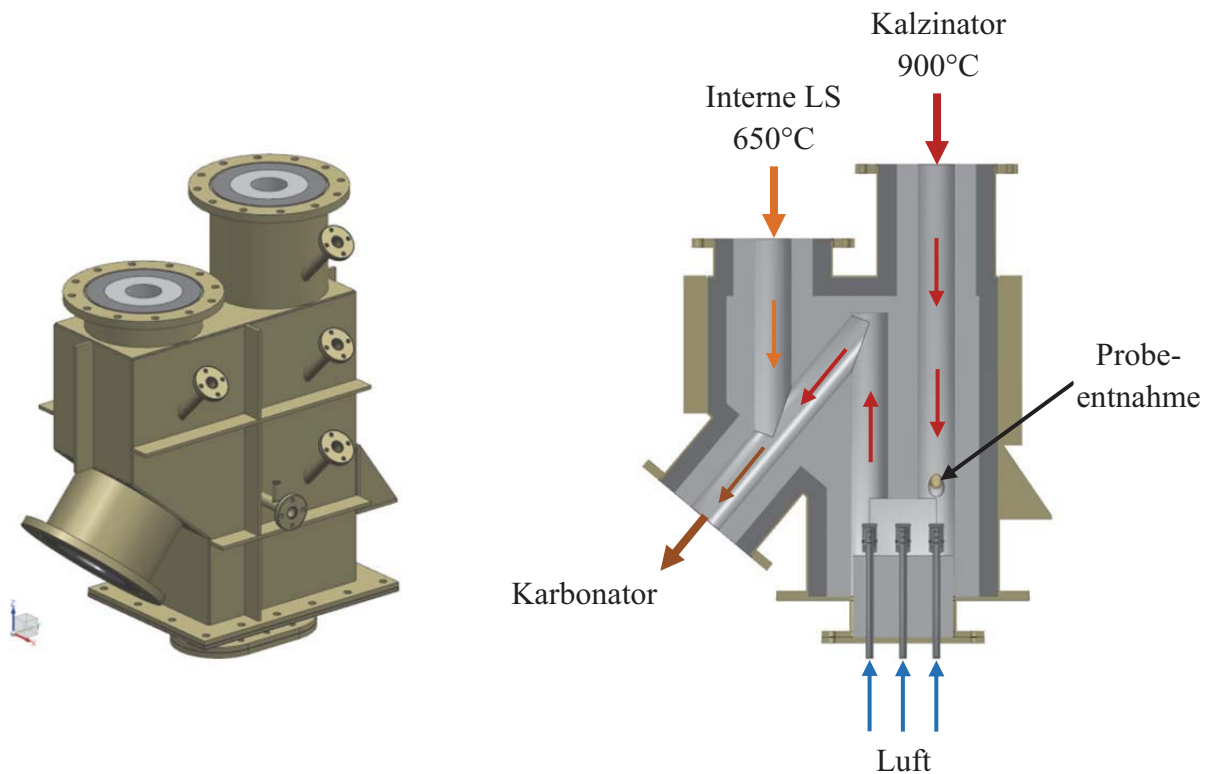


Abbildung 5-28 : Loop Seal mit Querschnittsdarstellung

Das Loop Seal ist ausgemauert, weil das Material aus dem Kalzinator bei 900 °C in das Loop Seal eingebracht wird. Das Loop Seal wird mit Druckluft durch den Düsenboden fluidisiert. Für die Probenahme ist eine Öffnung vorgesehen, damit während des Betriebes Feststoffproben aus dem Loop Seal entnommen werden können. Zusätzlich wird ein Anschluss in den Return Leg integriert, welcher für die Verbindung mit dem internen Loop Seal vorgesehen ist. Das Verbindungskonzept zwischen dem internen Loop Seal und dem externen Loop Seal (siehe Abbildung 5-27) gleicht dem aus Abbildung 5-27. Das Loop Seal ist 1,3 m hoch und 1 m breit; der Strömungsquerschnitt beträgt 100 mm.

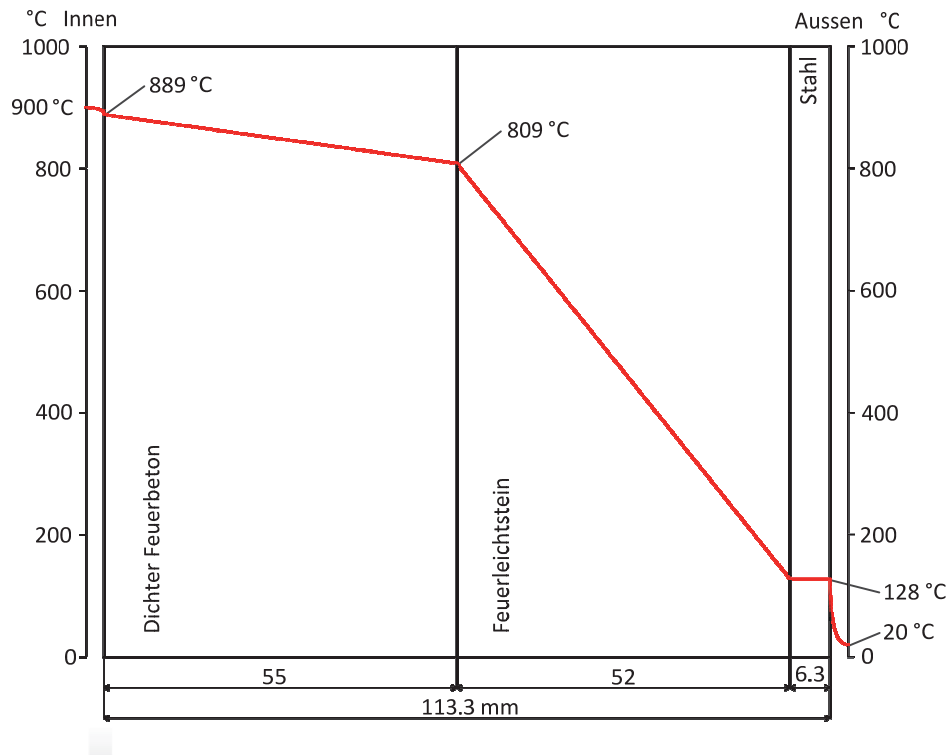


Abbildung 5-29 : Wärmedurchgang von der Loop Seal Wand

Aufgrund des beschränkten Platzangebotes wird das Loop Seals in zwei Schichten ausgemauert. Diese bestehen zum einen aus 55 mm dichten Feuerbeton und zum anderen aus 52 mm Feuerleichtstein. Deshalb sind die Außentemperaturen des Stahlmantels verglichen mit den weiteren Bauteilen der Anlage (z.B. Karbonator) höher. In Abbildung 5-29 ist der Temperaturverlauf zwischen der Innenwand des Loop Seals und der Temperatur des Stahlmantels (ca. 128°C) dargestellt.

5.5 Primärluftsystem

Die Fluidisierungsluft für Karbonator, Kalzinator und Brennkammer wird von einem Drehkolbengebläse mit einer Leistung von 30 kW bereitgestellt. Die gesamte Fluidisierungsluft ist für ca. 970 kg/h mit einem Überdruck von 500 mbar ausgelegt (unter Normbedingungen ca. 750 m³/h). Abbildung 5-30 zeigt die Verteilung der Primärluftmassenströme.

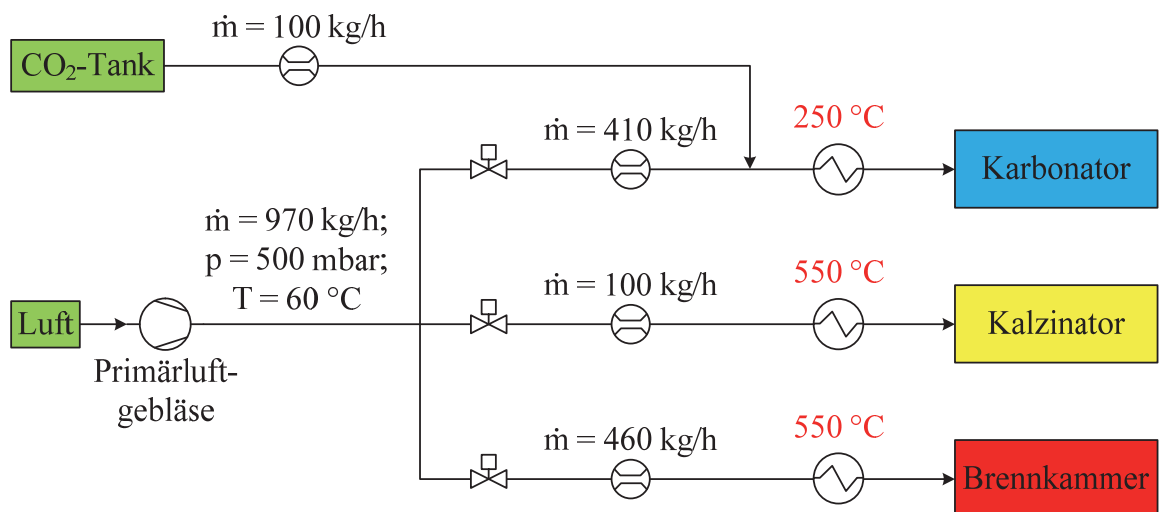


Abbildung 5-30 : Primärluft mit Verteilung

Für jeden Luftmassenstrom wird eine separate Durchflussmessung zur Berechnung der zugehörigen Massenströme vorgesehen. Die Volumenströme werden durch die jeweiligen Regelventile gesteuert.

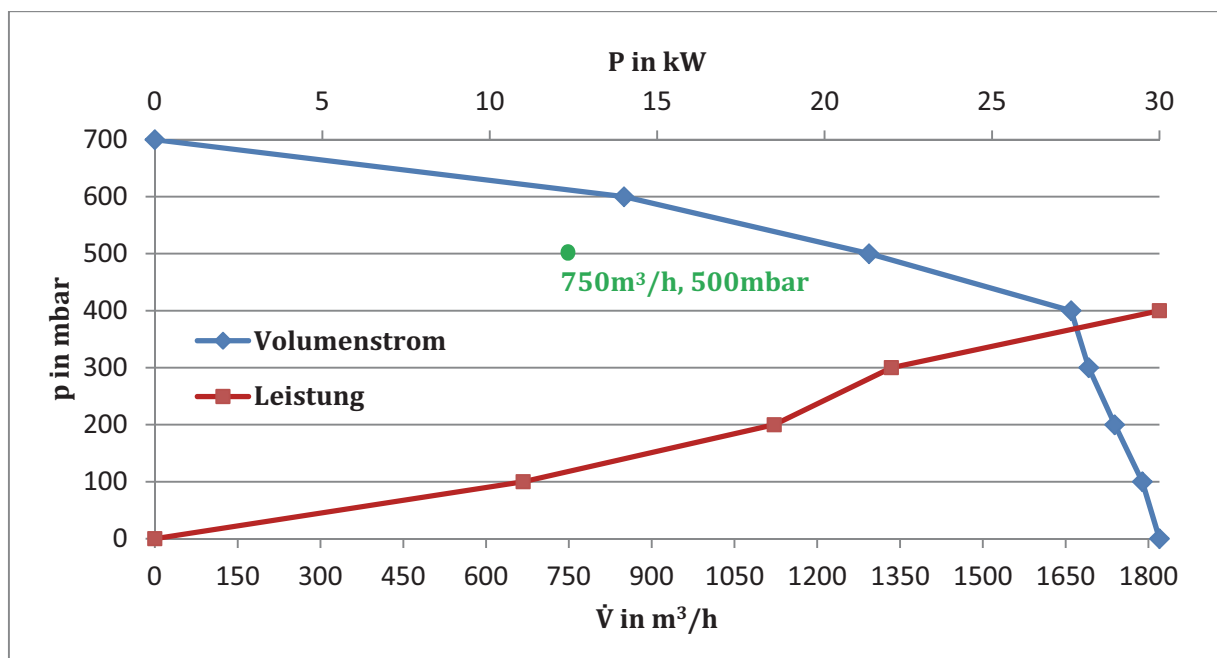


Abbildung 5-31 : Technische Daten des Primärluftgebläses

Die technischen Daten des Primärluftgebläses sind in Abbildung 5-31 dargestellt. Die elektrische Leistung und der Volumenstrom sind dabei vom erzeugten Druck des Gebläses abhängig. Die Versuchsanlage ist für einen Volumenstrom von 750 m³/h bei einem Druckverlust von 500 mbar ausgelegt; das Gebläse kann somit für die Versuchsanlage eingesetzt werden.

5.6 Elektrische Vorwärmung der Prozessgasströme

Der Karbonator, der Kalzinator und die Brennkammer werden durch vorgewärmtes Gas fluidisiert. Aufgrund der verschiedenen Temperaturen und Gasmengen wird das Fluidisierungsgas mit drei unterschiedlichen Strömungserhitzern der Firma ELMESS vorgewärmt. Das Fluidisierungsgas des Karbonators und Kalzinators wird bis zu 250 °C bzw. 550 °C vorgewärmt. Um ein sicheres Zünden des verwendeten Brennstoffes (Propan oder Kohle) zu gewährleisten, wird die Fluidisierungsluft in der Brennkammer auf bis zu 550 °C vorgeheizt. Tabelle 5-9 stellt die technischen Daten der Strömungserhitzer zusammen.

Tabelle 5-9 : Technische Daten der Strömungserhitzer

	Karbonator	Kalzinator	Brennkammer
Heizleistung	35 kW	35 kW	80 kW
Medium	80% Luft + 20% CO ₂	Luft oder CO ₂	Luft
Temperatur (Ein / Aus)	40°C / 250°C	40°C / 550°C	40°C / 550°C
Max. Mengenstrom	515 kg/h	200 kg/h	500 kg/h
Max. Betriebsüberdruck	420 mbar	500 mbar	380 mbar

Die Strömungserhitzer werden mit Steinwolle isoliert, um die Oberflächentemperatur unter 60 °C zu halten. Die Rohrverbindung zwischen Strömungserhitzer und Reaktor ist so kurz wie möglich geplant und ebenfalls wärmeisoliert. Bevor die Propananlagen in Betrieb genommen werden, muss die Brennkammer auf ca. 500 °C vorgewärmt werden. Um einer Überhitzung vorzubeugen, ist ein minimaler Massenstrom vorgesehen, bei dessen Unterschreitung sich die Strömungserhitzer automatisch abschalten.

5.7 Kühlsystem der Anlage

Das Rauchgas aus dem Karbonator, dem Kalzinator und der Brennkammer muss abgekühlt werden, um Schäden an den angeschlossenen Aggregaten vorzubeugen. Insbesondere sind die maximalen Arbeitstemperaturen des Saugzuges (200 °C) und des Schlauchfilters (ca. 250 °C) zu beachten; somit ergibt sich eine zulässige Rauchgastemperatur von 200 °C. Zu diesem Zweck wird ein aus Stahl gefertigter Luftquencher eingesetzt (siehe Abbildung 5-32).

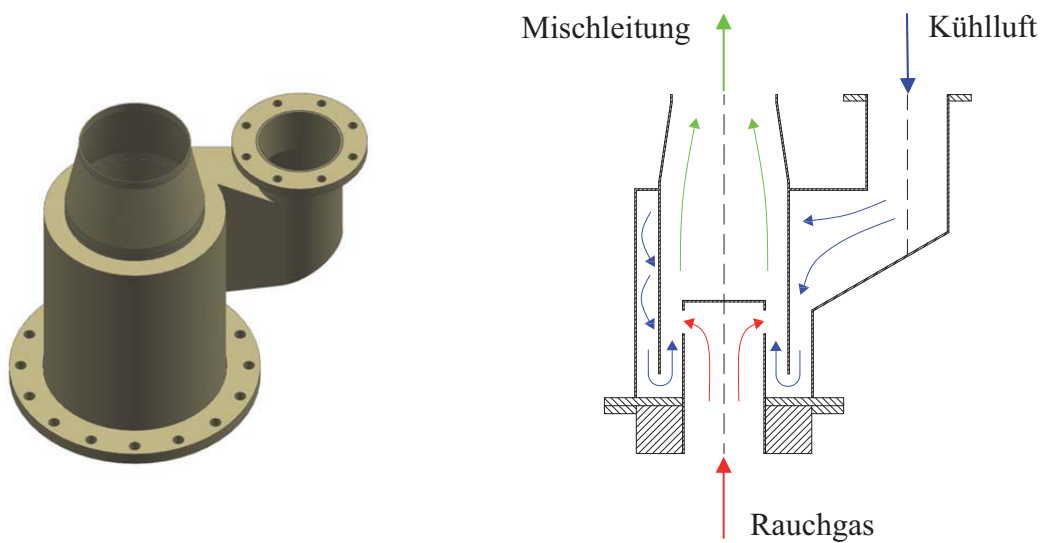


Abbildung 5-32 : Schematische Darstellung des Luftquenches

Die Kühlluft wird angesaugt, strömt nach einer Umlenkung durch einen Ringspalt und wird anschließend mit dem Rauchgas vermischt. Der Kühlluft einlass wird an der Außenseite des Gebäudes angebracht, um die Emission von Rauchgas durch den Lufteinlass in das Gebäude zu verhindern. Tabelle 5-10 fasst die Massen- und Volumenströme sowie die Gasgeschwindigkeiten der Kühl- und Mischluft zusammen.

Tabelle 5-10 : Auslegungsparameter des Kühlsystems

		Karbonator	Kalzinator	Brennkammer
Kühlluft	Massenstrom (kg/h)	ca. 1050	ca. 680	ca. 2120
	Volumenstrom (m ³ (i.N.)/h)	820	520	1640
	Eintrittsgeschwindigkeit (m/s)	11	10	13
Mischluft	Massenstrom (kg/h)	ca. 1560	ca. 870	ca. 2620
	Volumenstrom (m ³ /h) (200°C, -1mbar)	2060	1130	3480
	Austrittsgeschwindigkeit (m/s)	27	15	26

Für die Steuerung des Kühlsystems werden jeweils zwei Steuerventile vor jeder Luftkühlung installiert. Das erste Ventil ist in der Kühlluftleitung platziert; das zweite befindet sich unmittelbar hinter dem Reaktor (siehe Abbildung 5-33).

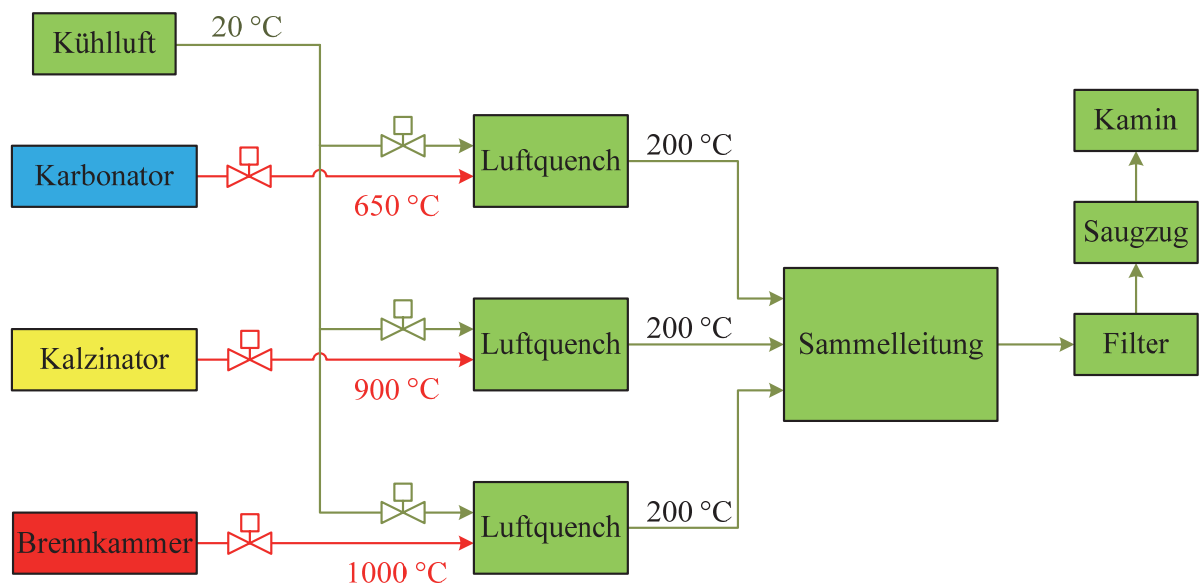


Abbildung 5-33 : Rauchgas-Kühlsystem der Versuchsanlage

Die hohe Rauchgastemperatur nach dem Reaktor bedingt den Einsatz von Einschweißklappen zur Druckregelung im Reaktor. Es wird auf den Typ EDR der Firma JASTA zurückgegriffen, welcher für Betriebstemperaturen von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignet ist. Weiterhin dienen diese Klappen als Sicherheitsventile, welche ein Eindringen von heißen Rauchgasen in den Lufteinlass verhindern.

In der Kühlluftleitung wird eine Drosselklappe vom Typ LDK-4 der Firma JASTA eingesetzt. Mittels der Verstellung der Drosselklappe erfolgt die Einstellung der Mischlufttemperatur nach dem Quench. In Abhängigkeit der Abgasmenge des Reaktors wird auf diese Weise die Menge an Kühlluft angepasst.

5.8 Rauchgasweg

In diesem Kapitel wird auf den Weg des Rauchgases, ausgehend vom Karbonator, Kalzinator und von der Brennkammer bis zum Kamin eingegangen.

Nach dem Verlassen der Reaktoren passiert das Rauchgas den Luftquench. Der Volumenstrom von ca. $7.000\text{ m}^3/\text{h}$ weist nach dem Quench eine Temperatur von $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Es folgt die Weiterleitung in die Sammelleitung, die mit einer Geschwindigkeit von ca. 24 m/s durchströmt wird.

Danach wird das abgekühlte Rauchgas in einem Schlauchfilter entstaubt. Hierbei handelt es sich um einen Zweikammer-Schlauchfilter mit einer Gesamtfilterfläche von 100 m^2 (max. Volumenstrom: $10.000\text{ m}^3/\text{h}$), in dem Asche und kleine Feststoffe des Rauchgases an einer durchlässigen porösen Schicht abgetrennt werden. Dabei soll das Rauchgas möglichst ohne Partikelbeladung und mit möglichst geringem Druckverlust austreten. Vor der Inbetriebnahme des Filters ist eine Vorwärmung auf die minimale Betriebstemperatur von ca. $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorzunehmen, sodass Kondensation im Filter vermieden wird. Das Rauchgas wird durch ein Saugzuggebläse in den Filter gesaugt.

Der Saugzug hält die Reaktoren kontinuierlich im Unterdruck, sodass keine heißen oder schadstoffhaltigen Rauchgase von dem Reaktor in den Aufstellungsraum austreten können. Das Saugzuggebläse wird durch einen Frequenzwandler gesteuert. Nach dem Saugzug wird das gereinigte Rauchgas durch den Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

5.9 Technische Gase

Um einen sicheren Anlagenbetrieb zu gewährleisten muss die Versorgung mit technischen Gasen sichergestellt werden, namentlich mit Stickstoff, Kohlendioxid, Propan und Druckluft.

- Stickstoff -

Stickstoff wird über ein Stickstoffbündel (600 Liter, 200 bar) zugeführt. Stickstoff wird als Sicherheitsmaßnahme für Inertisierungen und Spülungen von Anlagenkomponenten eingesetzt.

- Kohlendioxid -

Die CO₂-Versorgung der CARINA-Versuchsanlage wird durch das bestehende System der 1 MW_{th}-Versuchsanlage zur Verfügung gestellt. Das CO₂ wird hauptsächlich für die Herstellung von synthetischem Rauchgas eingesetzt, welches in den Karbonator eingeleitet wird. Eine optionale Fluidisierung des Kalzinators mit CO₂ ist möglich.

- Propan -

Das Propan wird als Brennstoff für die CARINA-Anlage genutzt. Die Versorgung erfolgt durch den bestehenden Propantank mit einem maximalen Aufnahmevermögen von 2.100 kg. Bei der Inbetriebnahme wird ein Propan-Massenstrom von etwa 15,5 kg/h (200 kW) erwartet. Dieser kann auf bis zu 25 kg/h (330 kW) angehoben werden. Dies erfordert ein Auffüllen des Tanks alle 50 bis 60 Stunden.

- Druckluft -

Der für die Fluidisierung und den Betrieb der Anlage notwendige Luftmassenstrom wird durch einen Kompressor bereitgestellt. Dieser liefert einen maximalen Massenstrom von 3.600 kg/h bei einem maximalen Druck von 6 bar. Die Kopplungskomponenten L-Valve und Loop Seal zwischen Karbonator und Kalzinator sowie das Loop Seal für die interne Rückführung der Feststoffe werden von der Druckluft fluidisiert. Weiterhin wird die Druckluft für die Spülung der Druckmessstellen, die Reinigung des Schlauchfilters oder von anderen Verbrauchern der Prüfeinrichtung zugeführt.

5.10 Messtechnik

Um die CARINA-Versuchsanlage betreiben bzw. überwachen zu können, ist es unerlässlich, alle notwendigen und relevanten Messdaten zu erfassen und diese für spätere Auswertungen und Analysen abzuspeichern.

Mit der Messdatenerfassung für Wirbelschichtanlage lassen sich nicht nur die Parameter der Wirbelschicht aufnehmen, sondern auch andere wesentliche Anlagenparameter visualisieren und aufzeichnen. Im Folgenden werden die verwendeten Sensoren beschrieben.

- Temperaturmessung
- Druckmessung
- Volumenstrommessung
- Gasanalyse

5.10.1 Temperaturmessung

Um die Betriebsbedingungen der Wirbelschichtanlage zu überwachen, ist es unumgänglich, an verschiedenen Positionen Temperaturmessungen durchzuführen und zu erfassen. Für die Temperaturmessungen kommen die Eintauch-Mantel-Thermoelemente der Firam Rössel Messtechnik GmbH vom Typ N (NiCrSi-NiSi) mit einem Temperaturbereich von -200 °C bis 1.300 °C zum Einsatz.

Im Karbonator sind sieben Temperaturmessungen entlang der Höhe installiert. Drei dieser Thermoelemente sind im Bereich der höheren Materialdichte des Bettmaterials im 1. Schuss platziert. Im Kalzinator und in der Brennkammer sind jeweils zwölf Temperaturmessungen angeordnet. Tabelle 5-11 gibt Aufschluss über die Position der Messstellen.

In die Rauchgasmischleitung wurde ebenfalls eine Temperaturmessstelle integriert. Diese dient der Überwachung der Rauchgastemperatur vor dem Eintritt in den Schlauchfilter. Weiterhin wird die Temperatur der Primärluft mittels einer Messstelle überwacht.

Tabelle 5-11 : Position der Temperaturmessstellen in der CARINA-Versuchsanlage

Reaktor	Reaktorteil	Nr. + Ort (Reaktorhöhe in mm)
Karbonator (7 Stück)	1. Schusss	1. + 400 mm; 2. + 800 mm; 3. + 1200 mm
	2. Schuss	1. + 2400 mm
	3. Schuss	1. + 4400 mm
	4. Schuss	1. + 6400 mm; 2. + 7480 mm
Kalzinator (12 Stück)	Mitte	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6. + 2600 mm
	Außen	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6.(Deckel) + 3030 mm
Brennkammer (12 Stück)	Mitte	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6. + 2600 mm
	Außen	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6.(Deckel) + 3030 mm

5.10.2 Druckmessung

Für die Druckmessungen werden Differenzdrucksensoren von der Firma Endress+Hauser verwendet. Diese werden für die Bestimmung der Wirbelschichtparameter wie dem Druckabfall im Reaktors oder dem Abgasdruck eingesetzt.

Die Druckmessungen in den Reaktoren haben besondere Bedeutung, da diese Aufschluss darüber geben, welche Feststoffmenge sich im Reaktor befindet und wie die Feststoffverteilung ausgeprägt ist. Tabelle 5-12 gibt einen Überblick über die Positionen der Drucksensoren in den Reaktoren.

Aufgrund der unterschiedlichen Druckverteilungen in den Reaktoren werden Drucksensoren mit angepassten Messbereichen eingesetzt. In Bereichen mit erhöhter Feststoffbeladung wird auf Messbereiche von 0 bis 100 mbar bzw. 0 bis 200 mbar zurückgegriffen. Im oberen

Bereich der Reaktoren, in der Umgebung des Gasaustritts, wird ein Messbereich von -100 bis 100 mbar verwendet.

Tabelle 5-12 : Position der Druckmessstellen in der CARINA-Versuchsanlage

Reaktor	Reaktorteil	Nr. + Ort (Reaktorhöhe)
Karbonator (18 Stück)	1. Schuss	1. + 180 mm; 2. + 460 mm; 3. + 740 mm; 4. + 1020 mm; 5. + 1300 mm; 6. + 1580 mm
	2. Schuss	1. + 2080 mm; 2. + 2580 mm; 3. + 3080 mm; 4. + 3580 mm
	3. Schuss	1. + 4080 mm; 2. + 4580 mm; 3. + 5080 mm; 4. + 5580 mm
	4. Schuss	1. + 6080 mm; 2. + 6680 mm; 3. + 6980 mm; 4. + 7280 mm
Kalzinator (12 Stück)	Mitte	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6. + 2600 mm
	Außen	1. + 50 mm; 2. + 300 mm; 3. + 700 mm; 4. + 1100 mm; 5. + 1500 mm; 6. + 1900 mm
Brennkammer (12 Stück)	Mitte	1. + 300 mm; 2. + 700 mm; 3. + 1100 mm; 4. + 1500 mm; 5. + 1900 mm; 6. + 2600 mm
	Außen	1. + 50 mm; 2. + 300 mm; 3. + 700 mm; 4. + 1100 mm; 5. + 1500 mm; 6. + 1900 mm

Die Druckmessung unmittelbar vor dem Saugzug wird aus Sicherheitsgründen vorgenommen. Durch einen konstanten leichten Unterdruck wird das Auftreten von Leckagen vermieden.

Zusätzlich sind die Standrohre bei jeder Kopplungskomponenten mit mehreren Druckmessungen ausgestattet. Durch die Messung des Druckabfalls kann die Höhe der Feststoffsäule in den Standrohren bestimmt werden.

Die Druckmessstutzen werden 45 ° zur Vertikalen in den Reaktoren angeordnet. Damit wird einer Ansammlung von Bettmaterial in den Messstutzen entgegengewirkt. Zudem ist jede Druckmessstelle mit einer Druckluftspülung ausgestattet, welche den Materialaustrag aus den

Stutzen unterstützen. Die Spülung wird während des Betriebes in Intervallen von einigen Stunden manuell mittels Kugelhahn durchgeführt.

5.10.3 Volumenstrommessung

Für die Messungen von Gasströmen, wie technische Gase, Primärluft oder Rauchgas können in der Versuchsanlage unterschiedlichste Messprinzipien eingesetzt werden. In der CARINA-Versuchsanlage werden auf zwei verschiedene Durchflussmesser verwendet:

- Schwebekörper-Durchflussmesser
- Blende

Der Massenstrom von technischen Gasen wird durch Schwebekörper-Durchflussmesser gemessen. Der Schwebekörper wird durch das vertikal strömende Medium angehoben und zeigt mit seiner Oberkante auf einer Skala den Durchfluss an.

Die Massenströme des Rauchgases nach der Mischleitung und der Primärluft sowie die Primärluftverteilung zu den Reaktoren werden mittels einer Blende nach EN ISO 5167-2 gemessen. Aus der Druckdifferenz vor und hinter der Blende, welche durch einen Sprung der Querschnittsöffnung hervorgerufen wird, erfolgt die Berechnung des Durchflusses.

5.10.4 Gasanalyse

Die Kenntnis der Rauchgaszusammensetzung ist wesentlich für die Überwachung und Bewertung der Versuchsanlage. Die wichtigsten Komponenten stellen CO, O₂ und CO₂ dar.

Die Gaszusammensetzung wird unmittelbar nach dem Zyklon bestimmt, bevor die Mischung mit Luft im Quench erfolgt. Die in der Versuchsanlage eingesetzten Gasanalyse-Messgeräte stammen von der ABB Automation GmbH. Tabelle 5-13 gibt einen Überblick über die messbaren Gase sowie die verwendeten Messbereiche.

Die CO₂-Abscheidungsrate der Verfahren kann durch die Messung der Rauchgaszusammensetzung berechnet werden. Drei Online-Gasanalyssysteme werden installiert, um die Gaszusammensetzung zu überwachen.

Tabelle 5-13 : Technische Daten der Gasanalyse

Reaktor	Komponente	Typ	Messbereiche
Karbonator	O ₂	Magnos 206	0 - 25 vol. %
	CO ₂	Uras 26	0 - 100 vol. %
Kalzinator	O ₂	Magnos 14	0 - 25 vol. %
	CO ₂	Uras 26	0 - 100 vol. %
	CO	Uras 26	0 - 10.000 ppm
Brennkammer	O ₂	Magnos 14	0 - 25 vol. %
	CO	Uras 26	0 - 10.000 ppm

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Carbonate Looping Prozess ist ein effizientes Verfahren für die CO₂-Abscheidung aus Kohlekraftwerken. Weltweit existieren Versuchsanlagen für die Untersuchungen des Carbonate Looping Verfahrens. An der 1 MW_{th}-Anlage der TU Darmstadt wurden in den Jahren 2011 und 2012 erfolgreiche Versuche zum direkt beheizten Carbonate Looping Verfahren abgeschlossen. Als weiterer Entwicklungsschritt wurde im Fachgebiet EST der TU Darmstadt das indirekt beheizte Carbonate Looping Verfahren entwickelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Versuchsanlage für die Untersuchung des indirekt beheizten Carbonate Looping Prozesses geplant. Hierbei muss die Anlage die hohen Anforderungen für einen späteren Betrieb im Maßstab mit 300 kW_{th} erfüllen. Eine Besonderheit des indirekt beheizten Carbonate Looping Verfahrens ist der Einsatz von Wärmerohren zum Transport der benötigten Kalzinierungswärme. Ziel der Forschung ist die verfahrenstechnische und energetische Optimierung des Carbonate Looping Prozesses.

Die Reaktoren der Versuchsanlage wurden ausgelegt und im Folgenden mithilfe von CAD geplant, konstruiert und positioniert. Darüber hinaus wurden die Peripherien, die Primärluftversorgung, der Lufterhitzer, das Kühlsystem sowie die technische Gasversorgung geplant.

In der Versuchsanlage wird ein synthetisches Rauchgas (CO₂-Luft-Mischung) verwendet. Bei der Auslegung der Reaktoren wurden die Ausdehnung sowie der Wärmeübergang der Reaktormauerung berechnet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Karbonators wurde mit ca. 7 m/s gewählt, um den Partikelaustrag in der Wirbelschicht zu gewährleisten. Drei Kühllanlagen wurden für die Kühlung des Karbonators vorgesehen, sodass die Wärme direkt aus dem Festbett ausgekoppelt wird. Durch die notwendige ausgekoppelte Wärmeleistung wurden die Dimensionen der Kühllanlagen berechnet und ein geeignetes Material für die Reaktorumgebung ausgewählt. Für die Prozesseinheit wurden zwei interne Zyklone konstruiert. Der Kalzinator wurde so ausgelegt, dass das Sorbens länger im Reaktor verweilt und homogener verteilt ist. Weiterhin wurde die Brennkammer der Versuchsanlage konstruiert und ein Kühlsystem für die Versuchsanlage entwickelt. Zusätzlich wurde die Messtechnik für die Überwachung und Auswertung der Versuchsanlage ausgewählt.

Die ausgemauerten Bauteile der Versuchsanlage sind derzeit gefertigt und in der Versuchshalle aufgebaut. Voraussichtlich wird die Versuchsanlage Ende 2014 in Betrieb genommen.

In der Versuchsanlage können verschiedene Sorbentien mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Partikelgrößen untersucht werden. Außerdem wurde die Brennkammer mit der Möglichkeit vorgesehen, eine Förderschnecke für feste Brennstoffe (Biomasse, Steinkohle oder Braunkohle) nachzurüsten.

Für die zukünftige Anwendung des Verfahrens ist es notwendig, den Prozess unter realen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Eine Möglichkeit wäre, das synthetische Rauchgas zusätzlich mit Dampf und SO_2 anzureichern, um somit eine bessere Annäherung an ein reales Rauchgas zu erreichen.

Als nächster Schritt auf dem Weg zum Einsatz in einer kommerziellen Großanlage sollte eine Zwischenstufe mit einer 20 MW_{th} -Pilotanlage angestrebt werden. In dieser Skalierungsstufe können die Wirtschaftlichkeit und die großtechnische Einsetzbarkeit des CARINA-Verfahrens untersucht werden. Da in einer Großanlage wesentlich mehr Wärme zwischen Brennkammer und Kalzinator übertragen werden muss, sollte die spezifische Übertragungsfläche der Wärmerohre vergrößert werden, um deren Anzahl zu reduzieren. Hierzu werden zurzeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) Wärmerohre mit einer Länge von 6 m entwickelt und aktuell in Versuchen getestet.

Zusammengefasst ist der CARINA-Prozess ein effizientes und innovatives Verfahren zur Abscheidung von CO_2 aus Kraftwerksrauchgasen. Weiterer Forschungsbedarf besteht in der betrieblichen Optimierung des Verfahrens sowie in der Übertragung auf den großtechnischen Maßstab.

Literaturverzeichnis

- [1] Jopp, K., Mit CCS-Technologien gegen den Klimawandel, BWK 2011_12
- [2] Schiffer, H.-W., Weltweite Energieversorgung bis 2060, BWK 2013_11-12
- [3] Heuck, K., Dettmann, K.-D., Schulz, D., Elektrische Energieversorgung, Erzeugung, Übertragung und Verteilung elektrischer Energie für Studium und Praxis, 2013
- [4] International Energy Agency (IEA): Energy Technology Perspectives 2010: Scenarios and Strategies to 2050 – (Präsentation). International Energy Agency, 2010
- [5] Scheer, D., Renn, O., Hohlt, A., Konrad, W., Scheel, O., Ulmer, F., Informationsmaterial zum Online-Spiel Energetika 2010: Stromtechnologien und Energiemixe, 2012
- [6] AGORA ENERGIEWENDE, Die Energiewende im Stromsektor 2013: Erzeugung, Verbrauch, Erneuerbare Energien und CO₂-Emissionen, Berlin, 22. DEZEMBER 2013
- [7] United Nations, Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change. 1998.
- [8] Organisation for Economic Co-operation and Development Staff., OECD Environmental Outlook To 2050. 2012, Washington: Organization for Economic Cooperation & Development ; Brookings Institution Press Distributor. 310 s.
- [9] Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller, IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007, in Working Group I Report "The Physical Science Basis" 2007, Cambridge University Press. p. 129-234.
- [10] Ausfelder, F., Bazzanella, A., DECHEMA e. V., Verwertung und Speicherung von CO₂, Oktober 2008
- [11] Endbericht der Forschungsstelle für Energiewirtschaft e. V. (FfE), CO₂-Verminderung in Deutschland, Oktober 2009
- [12] Epple, B. and J. Ströhle, CO₂ capture based on chemical and carbonate looping. VGB PowerTech, 2008. 88(11): p. 85-89.
- [13] Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. 2005, Cambridge Press: Cambridge.
- [14] Dürr, D., Chancen und Risiken der Kohlendioxidabscheidung und –speicherung. 2009
- [15] IZ Klima, CO₂-Abscheidung und –Speicherung als Beitrag zum weltweiten Klimaschutz. August 2013: p. 7
- [16] Seier, J., Kohlendioxid abtrennen und lagern, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2009
- [17] Bazzanella, A. M., Ausfelder, F., CO₂? und was nun? technische Optionen für den Umgang mit CO₂. Chemie Ingenieur Technik, 2009. 81(10): p. 1565-1573

-
- [18] Bazzanella, A., Krämer, D., Peters, M., CO₂ als Rohstoff. Nachrichten aus der Chemie, 2010. 58(12): p. 1226-1230.
- [19] Spliethoff, H., Power generation from solid fuels. 2010: Springer Verlag.
- [20] Beér, J.M., Electric Power Generation: Fossil Fuel, in Encyclopedia of Energy, J.C. Editor-in-Chief: Cutler, Editor 2004, Elsevier: New York. p. 217-228.
- [21] Strauß, K., Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen 2009 (170)
- [22] Scherer, V., Stolten, D., Franz, J., Riensche, E., CCS-Abscheidetechniken: Stand der Technik und Entwicklungen. Chemie Ingenieur Technik, 2012. 84(7): p. 1026-1040.
- [23] Merkel, T.C., Zhou, M., and Baker, R.W., Garbondioxide capture with membranes at an IGCC power plant. Journal of Membrane Science, 2012. 389(0): p. 441-450.
- [24] Cormos, C., Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS). June 2012, p. 434-445
- [25] Kather, A., Kownatzki, S., Assessment of the different parameters affecting the CO₂ purity from coal fired oxyfuel process. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5, Supplement 1 (0): p. S204-S209.
- [26] Notz, R., et al. (2010). "CO₂ Capture for Fossil Fuel Fired Power Plants." Chemie Ingenieur Technik 82(10): 1639-1653.
- [27] Buhre, B. J. P., Elliott, L. K., Sheng, C. D., Gupta, R. P., Wall, T. F., Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. 31 (4): p. 283-307.
- [28] Ralf, J., Notz: CO₂-Abtrennung aus Kraftwerksabgasen mittels Reaktivabsorption. Logos Verlag. Berlin. 2009. S.12-13.
- [29] Strömberg, L., et al., Update on Vattenfall's 30 MWth oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 581-589.
- [30] Scheffknecht, G., et al., Oxy-fuel coal combustion-A review of the current state-of-the-art. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5, Supplement 1 (0): p. S16-S35.
- [31] Leion, H., Lyngfelt, A., Johansson, M., Jerndal, E., Mattisson, T., The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion. Chemical Engineering Research and Design, 2008. 86(9): p. 1017-1026.
- [32] Leion, H., Mattisson, T., Lyngfelt, A., The Use of Petroleum Coke as Fuel in Chemical-Looping Combustion. Fuel, 2007. 86(12): p. 1947-1958.
- [33] Lyngfelt, A., Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4000 h of Operational Experience. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 2011. 66(2): p. 161-172.

-
- [34] Orth, M., Ströhle, J., Epple, B., Design and Operation of a 1 MWth Chemical Looping Plant, in 2nd International Conference on Chemical Looping. 2013: Darmstadt, Germany.
- [35] Oexmann, J., Kather, A., Post-Combustion CO₂-Abtrennung in Kohlekraftwerken: Rauchgaswäschen mit chemischen Lösungsmitteln. VGB PowerTech, 2009. 89(1-2).
- [36] Kessler, B., Eysmond, J.V., Merten, H., Nutzung von CO₂ aus Rauchgasen für chemische Synthesen. Chemie Ingenieur Technik 64 (1992) Nr. 12. S. 1075-1083.
- [37] Rao, A.B., Rubin, E.S., A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. Environmental Science & Technology, 2002. 36(20) : p. 4467-4475.
- [38] Cifre, P.G., et al., Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO₂ scrubber. Fuel, 2009. 88(12): p. 2481-2488.
- [39] Rochelle, G.T., Amine Scrubbing for CO₂ Capture. Science, 2009. 325(5948): p. 1652-1654.
- [40] Liang, H., Xu, Z., Si, F., Economic analysis of amine based carbon dioxide capture system with bi-pressure stripper in supercritical coal-fired power plant. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. 5(4): p. 702-709.
- [41] VGB Report on the State of the Art, CO₂ Capture and Storage. August 2004
- [42] Bouillon, P. -A., Hennes, S., Mahieux, C., ECO₂: Post-combustion or Oxyfuel - A comparison between coal power plants with integrated CO₂ capture. Energy Procedia, 2009. 1(1): p. 4015-4022.
- [43] Romeo, L.M., Espatolero, S., Bolea, I., Designing a supercritical steam cycle to integrate the energy requirements of CO₂ amine scrubbing. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. 2(4): p. 563-570.
- [44] Shimizu, T., Hiram, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M., Tejima, K., A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO₂ from Combustion Processes. Chemical Engineering Research and Design, 1999. 77(1): p. 62-68.
- [45] Abanades, J.C., et al., Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO. AIChE Journal, 50(7):1614–1622, 2004.
- [46] Stanmore, B.R., Gilot, P., Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. Fuel Processing Technology, 86(16):1707 – 1743, 2005.
- [47] Bhatia, S.K., Perlmutter, D.D., Effect of the product layer on the kinetics of the CO₂-lime reaction. AIChE Journal, 1983. 29(1): p. 79-86.
- [48] Baker, E.H., The calcium oxide-carbon dioxide system in the pressure range 1-300 atmospheres. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1962: p. 464-470.

-
- [49] Sun, P., Grace, J. R., Lim, C. J., Anthony, E. J., The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems. *AIChE Journal*, 2007. 53(9): p. 2432-2442.
- [50] Abanades, J.C., The maximum capture efficiency of CO₂ using a carbonation/calcination cycle of CaO/CaCO₃. *Chemical Engineering Journal*, 2002. 90(3): p. 303-306.
- [51] Abanades, J. C., Anthony, E. J., Wang, J., Oakey, J. E., Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO. *Environmental Science & Technology*, 2005. 39(8): p. 2861 -2866.
- [52] Hughes, R. W., Lu, D. Y., Anthony, E. J., Macchi, A., Design, process Simulation and construction of an atmospheric dual fluidized bed combustion system for in situ CO₂ capture using high-temperature sorbents. *Fuel Processing Technology*, 2005. 86(14-15): p. 1523-1531.
- [53] Manovic, V. and Anthony, E.J., Sequential SO₂/CO₂ capture enhanced by steam reactivation of a CaO-based sorbent. *Fuel*, 2008. 87(8-9): p. 1564-1573.
- [54] Manovic, V. and Anthony, E.J., Competition of Sulphation and Carbonation Reactions during Looping Cycles for CO₂ Capture by CaO-Based Sorbents[†]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010. 114(11): p. 3997-4002.
- [55] Ströhle, J., Orth, M., Galloy, A., Epple, B., Proc. 9th Int. Conf. on Circulating Fluidized Beds, Hamburg, 2008
- [56] L.M. Romeo, J.C. Abanades, et al., Proc. 8th Int. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim, 2006
- [57] Alonso, M., et al., Carbon dioxide capture from combustion flue gases with a calcium oxide chemical loop. Experimental results and process development. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(2): p. 167-173.
- [58] Lu, D.Y., Hughes, R.W., Anthony, E.J., Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89 (12), 1386–1395.
- [59] Charitos, A., et al., Parametric investigation of the calcium Looping process for CO₂ capture in a 10 kW_{th} dual fluidized bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010. 4(5): p. 776-784.
- [60] Dieter, H., Hawthorne, C., Bidwe, A.R., Zieba, M., Scheffknecht, G., CO₂ capture with CaO in a 200 kW_{th} dual fluidized bed pilot plant. *Energy Procedia*, 2011. 4(0): p. 441-448.
- [61] Sánchez-Biezma, A., L.D., López, J., Arias, B., Paniagua, J., Lorenzo, M., Álvarez, J., Abanades, J.C., CaOling Project - First experiences on the 1,7MW_{th} calcium looping pilot in La Pereda. ENDESA, 2012.

-
- [62] Kremer, J., Galloy, A., Ströhle, J., Eppe, B., Continuous CO₂ Capture in a 1 MWIII Carbonate Looping Pilot Plant. *Chemical Engineering & Technology*, 2013. 36(9): p. 1518-1524.
- [63] Plötz S, Bayrak A, Galloy A, Kremer J, Orth M, Wieczorek M, et al., First carbonate looping experiments with a 1MWth test facility consisting of two interconnected CFBs. In: 21st Int Conf Fluidized Bed Combustion, Naples, Italy, 2012.
- [64] Galloy, A., Ströhle, J., and Eppe, B., Post combustion CO₂ capture experiments in a 1 MWth cabonate looping pilot. *VGB PowerTech*, 2012. 6: p. 33-37.
- [65] Abanades, J. C., et al. (2005). "Fluidized Bed Combustion Systems Integrating CO₂ Capture with CaO." *Environmental Science & Technology* 39(8): 2861-2866.
- [66] Leithner*, R., Magda, S., Apascaritei, B., Carbon Capture from Fossil Fuel Fired Power Plants without Efficiency Loss, Institute for Heat and Fuel Technology, Technical University of Braunschweig, Braunschweig, Germany, 2009
- [67] Eppe, B., Deutsches Patent- und Markenamt, DE 10 2009 039 055 A1.
- [68] Junk, M., Reitz, M., Strähle, J., Eppe, B., Thermodynamic Evaluation and Cold Flow Model Testing of an Indirectly Heated Carbonate Looping Process. *Chemical Engineering & Technology*, 2013. 36(9): p. 1479-1487.
- [69] Metz, T., „Allotherme Vergasung von Biomasse in indirekt beheizten Wirbelschichten“, Dissertation at TU Munich, Institute for energy systems, Prof. Jürgen Karl, 2005
- [70] Tournier, J.-M., El-Genk, M. S., „Uses of liquid metal and water heat pipes in space reactor power systems“, *Frontier in heat pipe*, 2011
- [71] Unz, S., Beckmann, M., Berechnungsverfahren für die Auslegung von keramischen Wärmerohr-Wärmeübertragern. In: Hufenbach, W.A.; Gude, M.: *ECEMP - European Centre for Emerging Materials and Processes Dresden - Internationales Kolloquium des Spitzentechnologieclusters ECEMP 2011*. Dresden 2011. ISBN 978-3-942267-43-4
- [72] Stephan, P., N5 Wärmerohre. VDI e.V. (Hrsg.), VDI-Wärmeatlas, DOI 10.1007/978-3-642-19981-3_110, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013
- [73] Karl, J., Vorrichtung zur Vergasung kohlenstoffhaltiger Einsatzstoffe; Patentschrift Nr.: WO 00/77128 A1
- [74] Eppe, B., Mehrphasenströmungen, TU Darmstadt, WS 2013/2014
- [75] Kraume, M., Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012
- [76] Stieß, M., Mechanische Verfahrenstechnik-Partikeltechnologie 1, 2008
- [77] Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons, 1999.

-
- [78] Kunii, D., Levenspiel, O., Fluidization Engineering, Second Edition, Butterworth-Heinemann (1991)
- [79] Martin, H., VDI-Wärmeatlas, Kapitel Wärmeübergang in Wirbelschichten, Seite Mf. VDI-Verlag, 2006.
- [80] Botterill, J.S.M., Fluid Bed Heat Transfer, in: Geldart, D. (Hrsg.): Gas Fluidization Technology, 1986, John Wiley & Sons, New York
- [81] Martin, H., Wärme- und Stoffübergang in der Wirbelschicht. Chem.-Ing.-Technik, 52:199-209, 1980.
- [82] Böckh, P. v., Wärmeübertragung: Grundlagen und Praxis, Springer Verlag, 2011
- [83] Rusheljuk, P., Heat Transfer in Circulating Fluidized Bed, Doctoral school of energy and geotechnology January 16–21, 2006. Kuressaare, Estonia
- [84] Wunder, R., Wärmeübergang an vertikalen Wärmetauscherflächen in Gaswirbelsichten, 1980.
- [85] Dunn, R., Heat pipes, 4.Auflage. Pergamon Press. Oxford.1994.
- [86] Hoeftberger, D., Karl, J., Deliverable D1.2.1 Basic layout of the 1 MW_{th} reactors. Friedrich-Alexander University Erlangen-Nuremberg.
- [87] Stieß, M., Mechanische Verfahrenstechnik 2, 1994
- [88] Basu, P., Solid recycle systems, in Combustion and gasification in fluidized beds. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis; 2006. 417-437.
- [89] Lambertz, J., Kipshagen, F.-J., Meyer, B., Optimierung zirkulierender Wirbelschichten mit rheinischer Braunkohle im Bereich des Düsenbodens, VDI Berichte Nr. 1081, S. 157-178, Leipzig 8./9. November 1993, VDI verlag GmbH.
- [90] Vomberg, A., Experimentelle Untersuchungen an einer standardisierten Luftdüse für die Primärlufteinbringung in Wirbelschichtfeuerungen, April 1994, Institut für Technische Wärmelehre, TU Wien.
- [91] Hoeftberger, D., Karl, J., Self-Fluidization in an Indirectly Heated Calciner, in 2nd International Conference on Chemical Looping. 2013: Darmstadt, Germany.
- [92] Yang, W.C., Handbook of Fluidization an Fluid-Particle Systems, chapter 7, pages 180-208. Marcel Dekker Inc., 2003.

Anhang

Tabelle A : Karbonator

Parameter	Wert	Einheit
Reaktortemperatur	650	°C
Reaktorhöhe	8	m
Reaktorinnerdurchmesser	0,25	m
Höhe der dichten Phase	1	m
Höhe der dünnen Phase	7	m
Temperatur Primärluft vor Erhitzer	57,2	°C
Temperatur Primärluft nach Erhitzer	250	°C
Druckabfall CFB250	7100	Pa
Feststoffinventar	40	kg
Massenstrom, interne Rezirkulation	3093	kg/h
Massenstrom, nach Kalzinator	1594	kg/h
CaO Massenstrom, Karbonatoraustritt	4382	kg/h
CaCO ₃ Massenstrom, Karbonatoraustritt	305	kg/h
Verhältnis der Massenströme Rezirkulation/Zirkulation	2	-
Leerrohrgeschwindigkeit im Karbonator	7,2	m/s
Partikelgröße	360	µm
Partikelgeschwindigkeit am Austritt Karbonator	1,76	m/s
Lockerungsgeschwindigkeit	0,042	m/s
Molare Konversionsrate	0,1	-
CO ₂ Abscheideeffizienz	0,8	-

Tabelle B : Kalzinator

Parameter	Wert	Einheit
Reaktortemperatur	900	°C
Reaktorhöhe	1,93	m
Reaktorbreite	0,3	m
Reaktorwärmeleistung	0,194	MW
Wärmeübergangskoeffizient	0,58	$\text{kJ/s/m}^2/\text{K}$
Temperatur des Wärmerohres	950	°C
Gesamtflächen der Wärmerohre	7	m^2
Durchmesser des Wärmerohres	33,7	mm
Länge der Wärmerohre	0,95	m
Abstand der Wärmerohre	0,07	m
Anzahl der Wärmerohre	72	-
Höhe des Wärmerohrpakets	1,33	m
Breite des Wärmerohrpakets	0,28	m
Massenstrom der Fluidisierungsluft	0,028	kg/s
Lufttemperatur nach Erhitzer	550	°C
Gasmassenstrom am Kalzinatoraustritt	0,052	kg/s
CO_2 -Massenstrom am Kalzinatoraustritt	0,024	kg/s
Gasgeschwindigkeit am Reaktorausritt	0,51	m/s
Feststoffmassenstrom, Kalzinatorzufuhr	1546	kg/h
CaCO_3 -Massenstrom, Kalzinatorzufuhr	197	kg/h

Tabelle C : Brennkammer

Parameter	Wert	Einheit
Reaktortemperatur	1000	°C
Reaktorhöhe	1,93	m
Reaktorbreite	0,3	m
Propanmassenstrom	23,8	kg/h
Unterer Heizwert Propan	46,3	MJ/kg
Thermische Leistung	0,306	MW
Temperatur des Wärmerohres	950	°C
Gesamtflächen der Wärmerohre	7	m ²
Durchmesser des Wärmerohres	33,7	mm
Länge der Wärmerohre	0,95	m
Abstand der Wärmerohre	0,07	m
Anzahl der Wärmerohre	72	-
Höhe des Wärmerohrpakets	1,33	m
Breite des Wärmerohrpakets	0,28	m
Massenstrom der Fluidisierungsluft	0,125	kg/s
Vorwärmtemperatur Fluidisierungsluft	550	°C
Gasmassenstrom am Reaktorausritt	0,129	kg/s
Gas-Volumengeschwindigkeit am Reaktorausritt	0,46	m ³ /s
CO ₂ -Massenstrom am Reaktorausritt	0,02	kg/s
Gasgeschwindigkeit im Reaktor	1,72	m/s

Lebenslauf

01/2011 – 12/2014	Promotionsstudent am Institut für Energiesysteme und Energietechnik der Technischen Universität Darmstadt
10/2007 – 09/2009	Master – Studiengang Maschinenbau mit der Fachrichtung Energie- und Verfahrenstechnik an der Universität Paderborn.
02/2005 – 09/2007	Studium an der Universität Paderborn mit Vertiefungsrichtung Energie- und Verfahrenstechnik.
10/2001 – 09/2004	Bachelor – Studiengang Maschinenbau und Besuch des integrierten Deutschkurses an der Chinesisch – Deutsch Technischen Fakultät Qingdao (CDTFQ).
